

08/474,715
Group 1506
1 of 2

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

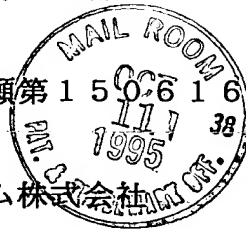
1 9 9 4 年 6 月 9 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 6 年特許願第 1 5 0 6 1 6 号

出 願 人
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社



RECEIVED

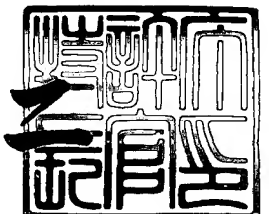
OCT 17 1995

GROUP 1500

1 9 9 5 年 8 月 1 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

清 川 佑 二



出証番号 出証特平 0 7 - 3 0 4 5 7 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 87461374

【提出日】 平成 6年 6月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/005

【発明の名称】 直接ポジハロゲン化銀乳剤およびこれを用いたカラー拡散転写感光材料

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤田 宗久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代表者】 大西 寛

【電話番号】 03-3406-2537

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 002392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直接ポジハロゲン化銀乳剤およびこれを用いたカラー拡散転写感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱塩工程を経て調製された種晶乳剤を使用して、調製されることを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 脱塩工程を経て調製された平均粒子直径0.3 μm以上、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤を種晶乳剤として使用して調製された、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含む、ことを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 請求項1又は2記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤において、該種晶乳剤が銀に対する酸化剤を少なくとも一種含むことを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 請求項3記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤において、酸化剤が下記一般式〔A〕、〔B〕、及び〔C〕で示される化合物から選ばれる化合物であることを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【化1】

一般式〔A〕 $R-SO_2-S-M$

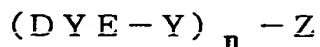
一般式〔B〕 $R-SO_2-S-R^1$

一般式〔C〕 $R-SO_2S-(L)_m-SSO_2-R^2$

式中、R、 R^1 、 R^2 は同じでも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、Mは陽イオンを表す。Lは二価の連結基を表し、mは0又は1である。一般式〔A〕、〔B〕または〔C〕の化合物は、それぞれ〔A〕、〔B〕または〔C〕で示す構造から誘導される二価の基を繰り返し単位として含有するポリマーであってもよい。また可能なときはR、 R^1 、 R^2 、Lが互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項5】 支持体上に、色素像形成物質と組み合わされた少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該色素像形成物質が下記一般式〔I〕で表される、銀現像に関連して拡散性色素又はその前駆体を放出する非拡散性化合物もしくは、それ自体の拡散性が変化する化合物からなるカラー拡散転写感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、請求項1ないし4記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤を少なくとも一種含有することを特徴とするカラー拡散転写感光材料。

一般式〔I〕



{DYEは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表し、Yは単なる結合又は連結基を表し、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $(DYE-Y)_n-Z$ で表される化合物の拡散性に差を生じさせるか、又は、DYEを放出し、放出されたDYEと $(DYE-Y)_n-Z$ との間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表し、nは1または2を表し、nが2の時、2つのDYE-Yは同一でも異なってもよい。}

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤及びこれを用いたカラー拡散転写感光材料に関するものである。

【0002】

【従来技術】

ハロゲン化銀を用いる写真法は、他の写真法、例えば電子写真法やジアゾ写真法に比べて、感度や階調特性に優れており、従来からも広範に用いられている。このなかで、直接ポジ画像を形成する方法が知られている。これは、例えば、米国特許第3,761,276号や特公昭60-55821号に開示されているように、内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤を表面現像液（ハロゲン化銀粒子内部の潜像形成部位を実質上現像しないで残す現像液）により現像する際、均一露光を与えるかあるいは造核剤を使用することによってポジ画像を得るものである。

このような直接ポジハロゲン化銀乳剤は、一回の処理でポジ画像を得られる点でネガ型乳剤より優れている。

一般に内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤は、ゼラチン水溶液中で可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化物を混合することでハロゲン化銀粒子（以降、コア粒子とも呼ぶ）を形成し、この後、コア粒子の化学増感を行なった後、シェル形成のためのハロゲン化銀沈積を行い、その後脱塩を行い、必要に応じて化学増感という工程を経て調製される。

例えば、特公昭52-34213号（米国特許3,761,276号）には、直接ポジ乳剤として有用な内部潜像型乳剤が記載されており、この乳剤はハロゲン化銀粒子内部にドーブ剤を含み、且つ粒子表面を化学増感する事を特徴とするものである。この事はまたPorter等の米国特許3,317,322号にも示されている。

【0003】

一方、本発明は平板状ハロゲン化銀乳剤（以降、平板乳剤と略して表記）に関するものでもあるが、平板乳剤に関しては、すでにクリーブ著「写真の理論と実際」（Cleve, Photography Theory and Practice（1930））、131頁；ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Guttoff, Photographic Science and Engineering）、第14巻、248～257頁（1970年）；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号、同4,414,306号、同4,459,353号、英国特許第2,112,157号、特開昭59-99433号、同62-209445号等にその製法および使用技術が開示されている。特に、平板状内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤については、米国特許第4,395,478号及び同4,504,570号、同4,996,137号、特公昭64-8327号、特開平1-131547号、特開平1-154142号、特開平1-158429号、特開平1-297649号、等に詳しく記述されている。これら平板状内部潜像型直接ポジ乳剤はシャープネスが良好で現像進行が速く現像温度依存性の小さい直接ポジ像を与える点で優れている。

平板乳剤の調製法については、特開昭58-113927号、同58-113928号、同58-127921号、特開平1-158426号等の記載を参考にすることができるが、これらの方法に従って調製された平板乳剤は、粒子形成工程の所要時間が長時間になり、生産性の面で大きな問題を有していたのみならず、粒子形成時のスケール依存性や再現性において必ずしも満足できるものではなかった。特に、平板状内部潜像型直接ポジ乳剤に関してはその調製工程が複雑で長時間な故、調製再現性に乏しかった。

一方、粒子形成工程を安定化する手段として、別途調製した種晶 粒子を成長させる、いわゆる種晶法が挙げられるが、未だ内部潜像型直接ポジ乳剤に適用された例はない。又、平板状粒子を種晶法により調製する方法として、特公平3-46811号に球形種晶（アスペクト比1）を使用した粒子形成法が開示されているが、この方法では得られる粒子のアスペクト比は3.0以下であり、高アスペクト比の粒子は得られない。

また、特開昭61-112142号、同62-58237号、同55-142329号には、多重双晶粒子を使用した粒子形成法が開示されている。この方法は高アスペクト比の平板状粒子の調製に適するが、脱塩再分散した種晶をすみやかに成長させないと、性能変動が起きるため、安定調製の面で問題がある。

【0004】

また、特開平3-196136号、同3-196137号には、銀に対する酸化剤の存在下に粒子形成をする技術が開示されているが、これを種晶乳剤の調製に適用した例は知られていない。

以上のように、内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤、とりわけ平板状内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤の調製安定化は大きな問題であるにもかかわらず、良い解決手段が見出されていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は製造安定性に優れた内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤（特に、平板状内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤）及びそれを用いたカラー拡散転写感光材料を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下(1)～(5)の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤及びそれを用いたカラー拡散転写感光材料によって達成された。

(1) 脱塩工程を経て調製された種晶乳剤を使用して調製されることを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

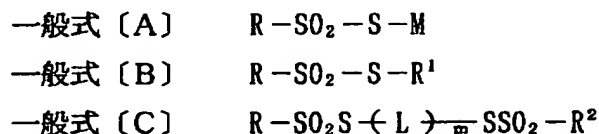
(2) 脱塩工程を経て調製された平均粒子直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤を種晶乳剤として使用して調製された、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含む、ことを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

(3) 上記(1)又は(2)記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤において、該種晶乳剤が銀に対する酸化剤を少なくとも一種含むことを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

(4) 上記(3)記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤において、酸化剤が下記一般式〔A〕、〔B〕、及び〔C〕で示される化合物から選ばれる化合物であることを特徴とする内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【0007】

【化2】



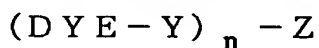
【0008】

式中、 R 、 R^1 、 R^2 は同じでも異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、又はヘテロ環基を表し、 M は陽イオンを表す。 L は二価の連結基を表し、 m は0又は1である。一般式〔A〕、〔B〕または〔C〕の化合物は、それぞれ〔A〕、〔B〕または〔C〕で示す構造から誘導される二価の基を繰り返し単位として含有

するポリマーであってもよい。また可能なときはR、 R^1 、 R^2 、Lが互いに結合して環を形成してもよい。

(5) 支持体上に、色素像形成物質と組み合わされた少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該色素像形成物質が下記一般式〔I〕で表される、銀現像に関連して拡散性色素又はその前駆体を放出する非拡散性化合物もしくは、それ自体の拡散性が変化する化合物からなるカラー拡散転写感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、上記(1)、ないし(4)記載の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤を少なくとも一種含有することを特徴とするカラー拡散転写感光材料。

一般式〔I〕



{DYEは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表し、Yは単なる結合又は連結基を表し、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $(DYE-Y)_n-Z$ で表される化合物の拡散性に差を生じさせるか、又は、DYEを放出し、放出されたDYEと $(DYE-Y)_n-Z$ との間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表し、nは1または2を表し、nが2の時、2つのDYE-Yは同一でも異なってもよい。}

【0009】

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明は、内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤に適用される。

内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤（以下内部潜像型ハロゲン化銀乳剤と略記することもある）とは、像露光した時、主としてハロゲン化銀粒子の内部に潜像を形成するようなハロゲン化銀乳剤で、具体的には、ハロゲン化銀乳剤を透明支持体上に一定量塗布し、これに0.01ないし1秒の固定された時間で露光を与え、下記現像液A（「内部型」現像液）中で、20℃にて5分間現像した時に得られる最大濃度が、上記と同様に露光した第二のサンプルを下記現像液B（「表面型」現像液）中で20℃にて5分間現像した場合に得られる最大濃度の少なくとも5倍大きい濃度を有するものとして定義される。

ここで最大濃度は、通常の写真濃度測定方法によって測定される。

現像液A

N-メチル-p-アミノフェノールサルファイト	2 g
亜硫酸ナトリウム（無水）	90 g
ハイドロキノン	8 g
炭酸ナトリウム（一水塩）	52.5 g
臭化カリウム	5 g
ヨウ化カリウム	0.5 g
水を加えて	1 リットル

現像液B

N-メチル-p-アミノフェノールサルファイト	2.5 g
1-アスコルビン酸	10 g
メタ硝酸カリウム	35 g
臭化カリウム	1 g
水を加えて	1 リットル

内部潜像型ハロゲン化銀乳剤としては、例えば、米国特許2,456,953号や、同2,592,250等に記載されているようなコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤や、米国特許3,935,014号等に記載されているような第1相と第2相のハロゲン組成が異なる積層構造型ハロゲン化銀乳剤や、金属イオンをドーピングするか、もしくは化学増感したコア粒子にシェルを被覆したコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤などが挙げられる。このうち本発明で用いる内部潜像型ハロゲン化銀乳剤としてはコア/シェル型ハロゲン化銀乳剤が特に好ましく、その例としては米国特許3,206,313号、同3,317,322号、同3,761,266号、同3,761,276号、同3,850,637号、同3,923,513号、同4,035,185号、同4,184,878号、同4,395,478号、同4,504,570号、特開昭57-136641号、同61-3137、特開昭61-299155、特開昭62-208241等に記載されているものが挙げられる。

直接ポジ画像を得るためには、上記の内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を像露光した後現像処理前又は現像処理時に露光層の前面に均一な第二の露光を与える（「

光かぶり法」、例えば英国特許1, 151, 363号)か、または造核剤の存在下で現像処理を行う(「化学的かぶり法」、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure)、151巻、No. 15162、76~78頁)ことによって得られるが、本発明では、「化学的かぶり法」によって直接ポジ画像を得る方法が好ましい。本発明で用いられる造核剤については次に説明する。

前述のように、内部潜像型ハロゲン化銀乳剤を用いて直接ポジ画像を得るためには、像露光後、現像処理前又は現像処理時に全面に均一な第二露光を与えるか、もしくは、造核剤の存在下で現像処理を行なうことによって得られる。造核剤としては、米国特許2, 563, 785、同2, 588, 982に記載されたヒドラジン類、米国特許3, 227, 552に記載されたヒドラジド類、ヒドラゾン類、英国特許1, 283, 835、特開昭52-69613、同55-138742号、同60-11837号、同62-210451号、同62-291637号、米国特許3, 615, 515、同3, 719, 494、同3, 734, 738、同4, 094, 683、同4, 115, 122、同4306016、同4471044等に記載された複素環4級塩化合物、米国特許3, 718, 470に記載された、造核作用のある置換基を色素分子中に有する増感色素、米国特許4, 030, 925、同4, 031, 127、同4, 245, 037、同4, 255, 511、同4, 266, 013、同4, 276, 364、英国特許2, 012, 443等に記載されたチオ尿素結合型アシルヒドラジン系化合物、及び米国特許4, 080, 270、同4, 278, 748、英国特許2, 011, 391B等に記載されたチオアミド環やトリアゾール、テトラゾール等のヘテロ環基を吸着基として結合したシアルヒドラジン系化合物などが用いられる。

ここで使用される造核剤の量は、内部潜像型乳剤を表面現像液で現像したときに十分な最大濃度を与えるような量であることが望ましい。実際上は、用いられるハロゲン化銀乳剤の特性、造核剤の化学構造及び現像条件によって異なるので、適当な含有量は、広い範囲にわたって変化しうるが、内潜型ハロゲン化銀乳剤中の銀1モル当たり約0.1mg~5gの範囲が実際上有用で、好ましくは銀1モル当たり約0.5mg~2gである。乳剤層に隣接する親水性コロイド層に含有させる場合には、同一面積の内潜型乳剤に含まれる銀の量に対して上記同様の量を含

有させればよい。

【0010】

本発明におけるハロゲン化銀乳剤の調製工程は、種晶乳剤の調製工程と種晶粒子の成長を含む内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤調製工程に大別される。

ここで、種晶乳剤の調製工程は、核形成・物理熟成・成長を含む粒子形成工程と、それに続く脱塩・水洗工程から成る。

また、種晶粒子の成長を含む内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤調製工程とは、上述の種晶粒子の存在下に粒子を更に成長させる工程（コア粒子形成工程）とそれに引き続くコア化学増感工程、シェル形成工程、脱塩・水洗工程、シェル化学増感工程、等から成る。種晶粒子に直ちに化学増感を施し、引き続く工程処理を行っても構わない。

【0011】

次に本発明の種晶粒子について詳しく説明する。

本発明では、種々の形状の種晶粒子を使用することができる。例として、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的な結晶形を有するもの、また、球状、板状などの変則的な結晶形を有するもの、高次の面（ (hkl) 面）をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合などを挙げることができる。詳細については、後述する内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤の粒子形状と同様であるが、平板状種晶乳剤を用いた場合に特に有効である。

平板状種晶乳剤については、平均粒子直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み） 2.0 以上 100 以下、好ましくは 2.0 以上 10.0 以下、特に好ましくは 3.0 以上 8.0 以下である平板状ハロゲン化銀粒子を、乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の 50% 以上含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤であり、好ましくは 70% 以上、特に好ましくは 85% 以上含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤である。また、本発明の平板状種晶粒子の平均球相当直径は、 1.5μ 以下が好ましく、 0.2μ 以上 1.0μ 以下が特に好ましい。また、本発明の平板状種晶粒子の平均粒子厚みは、 1.5μ 以下が好ましく、 0.50μ 以下が特に好ましい。

【0012】

本発明の平板状種晶粒子は、臭化銀、沃臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀および沃塩化銀のいずれであってもよいが、臭化銀、沃臭化銀、塩化銀、塩臭化銀が好ましく、特に臭化銀が好ましい。

【0013】

本発明の平板状種晶粒子は、粒子内に実質的にハロゲン組成の異なる少なくとも2つの層状構造をもつものでも均一な組成のものでもよい。

また、粒子サイズ分布は単分散であることが好ましく、変動係数で20%以下が好ましい。

【0014】

次に、本発明の平板状種晶乳剤の調製法について述べる。

本発明では、ゼラチン水溶液の存在する反応容器中に水溶性銀塩およびハロゲン化物塩水溶液を同時混合し、更に熟成させることによって平板核粒子を形成させる過程を有する。更に、このようにして得られた平板核粒子を成長させる過程が含まれる。

また、粒子成長過程において添加される銀の一部または全部を、特開昭62-99751記載のように、ハロゲン化銀の微粒子として供給する方法も使用できる。

本発明の平板状種晶乳剤は、本発明で規定した銀塩の使用方法に従う以外は、後で説明する公知の平板状ハロゲン化銀乳剤の調製方法を参考にして、調製することができる。

【0015】

本発明において平板状種晶乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが必須である。水洗、分散の工程については後で詳しく説明する。

【0016】

次に、本発明の種晶粒子の成長を含む内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤調製工程について説明する。

この時使用される種晶乳剤の量は、任意であるが、成長のために供給される銀塩の量に対して、5倍以下の銀モル量であれば良いが、2倍以下、より好ましく

は1倍以下、特に好ましくは1/10以下である。また、種晶乳剤が調製されてから成長に使用されるまでの間は任意の時間を選び得るが、好ましくは1日以上冷蔵保存された後に使用されることが好ましい。

種晶粒子存在下での成長は、前述した種晶粒子調製における成長と同様にして行うことができる。

【0017】

更に、本発明の効果は酸化剤、特に前記一般式〔A〕、〔B〕、又は〔C〕で表される化合物を使用した場合により顕著となる。

【0018】

本発明の種晶乳剤の調製法で用いる銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程において副生する極めて微小な銀原子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。

【0019】

前記銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。

【0020】

酸化剤の例としては、特開昭61-3134号や同61-3136号に記載されているが、無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃度や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩が挙げられる。

【0021】

又、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0022】

本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素及びその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩、等の無機酸化剤、及びキノン類の有機酸化剤である。

【0023】

より好ましい酸化剤は、チオスルホン酸塩であり、前述の化合物〔A〕、〔B〕および〔C〕で示される化合物の中から選ぶことができる。

【0024】

本発明の種晶乳剤の調製法では、前記銀に対する酸化剤の少なくとも1つを調製工程中に添加する。ここで調製工程中とは、基本的にはどの工程でも構わないが、特に好ましいのは粒子形成時に添加する方法である。また、脱塩水洗工程後に添加する方法も好ましい。

【0025】

あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子形成の適当な時期に添加する方が好ましい。また、水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ銀に対する酸化剤を添加しておき、これらの水溶液を用いて粒子形成してもよい。また粒子形成に併せて何回かに分けて添加したり、連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0026】

銀に対する酸化剤の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} から 10^{-1} モルが好ましく、 10^{-6} から 10^{-2} モルがより好ましく、 10^{-5} から 10^{-3} モルが最も好ましい。

【0027】

銀に対する酸化剤を種晶乳剤の調製工程中に添加せしめるには、写真乳剤に添加剤を加える場合に通常用いられる方法を適用できる。具体的には、水溶性の化合物は適当な濃度の水溶液とし、水に不溶または難溶性の化合物は水と混和しう

る適当な有機溶媒、例えば、アルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などのうちで、写真特性に悪影響を与えない溶媒に溶解し、溶液として添加することができる。

【0028】

前記一般式〔A〕、〔B〕および〔C〕のチオスルホン酸系化合物を更に詳しく説明すると、 R 、 R^1 及び R^2 が脂肪族基の場合、飽和又は不飽和の直鎖、分岐状又は環状の、脂肪族炭化水素基であり、好ましくは炭素数が1から22のアルキル基、炭素数が2から22のアルケニル基、アルキニル基であり、これらは、更に置換されていてもよい。

【0029】

アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソプロピル、*t*-ブチルがあげられる。

【0030】

アルケニル基としては、例えばアリル、ブテニルがあげられる。アルキニル基として、例えばプロパルギル、ブチニルがあげられる。

【0031】

R 、 R^1 及び R^2 が芳香族基である場合、単環又は縮合環の芳香族基が含まれる。好ましくは炭素数が6から20の芳香族基であって、例えば、フェニル、ナフチルがあげられる。これらは、更に置換されていてもよい。

【0032】

R 、 R^1 及び R^2 がヘテロ環基である場合、窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルから選ばれる元素を少なくとも一つ有し、かつ炭素原子を少なくとも1つ有する3ないし15員環のものである。好ましくは3～6員環のヘテロ環であって、例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピリジン、テトラヒドロフラン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、テルラゾール、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアヂアゾールがあげられる。

【0033】

R, R^1 及び R^2 の置換基としては、例えばアルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチル）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル）、スルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ）、アシロキシ基（例えば、アセトキシ、ベンゾキシ）、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、アミノ基、 $-SO_2$ SM基、（Mは1価の陽イオンを示す） $-SO_2 R^1$ 基（ R^1 は同様）があげられる。

【0034】

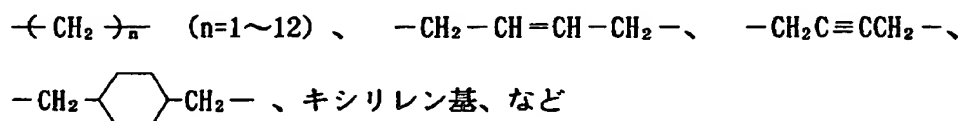
Lで表わされる二価の連結基としては、C, N, SおよびOから選ばれた少なくとも1種を含む原子または原子団が挙げられる。その具体例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CO-$, $-SO_2-$ 等の単独またはこれらの組合せが挙げられる。

【0035】

Lは好ましくは二価の脂肪族基又は二価の芳香族基である。Lが二価の脂肪族基である場合、その具体例としては、以下の基、キシリレン基があげられる。

【0036】

【化3】



【0037】

Lが二価の芳香族基である場合、その具体例としては、例えばフェニレン基、ナフチレン基があげられる。

【0038】

これらの置換基は、更にこれまで述べた置換基で置換されていてもよい。

【0039】

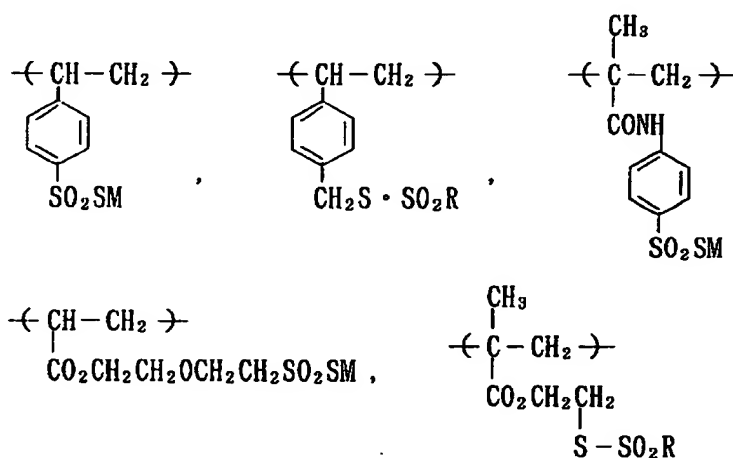
Mは、好ましくは、金属イオン又は有機カチオンである。金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンがあげられる。有機カチオンとしては、例えばアンモニウムイオン（例えば、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム）、ホスホニウムイオン（例えば、テトラフェニルホスホニウム）、グアニジル基があげられる。

【0040】

一般式〔A〕、〔B〕または〔C〕がポリマーである場合、その繰返し単位として例えば以下のものがあげられる。

【0041】

【化4】



【0042】

これらのポリマーは、ホモポリマーでもよいし、他の共重合モノマーとのコポリマーであってもよい。

【0043】

一般式〔A〕、〔B〕又は〔C〕の化合物は、特開昭54-1019；英国特許972, 211；Journal of Organic Chemistry（ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー）53巻、396頁（19

88) 及び Chemical Abstracts (ケミカル アブストラクツ) 59巻、9776eに記載または引用されている方法で容易に合成できる。

【0044】

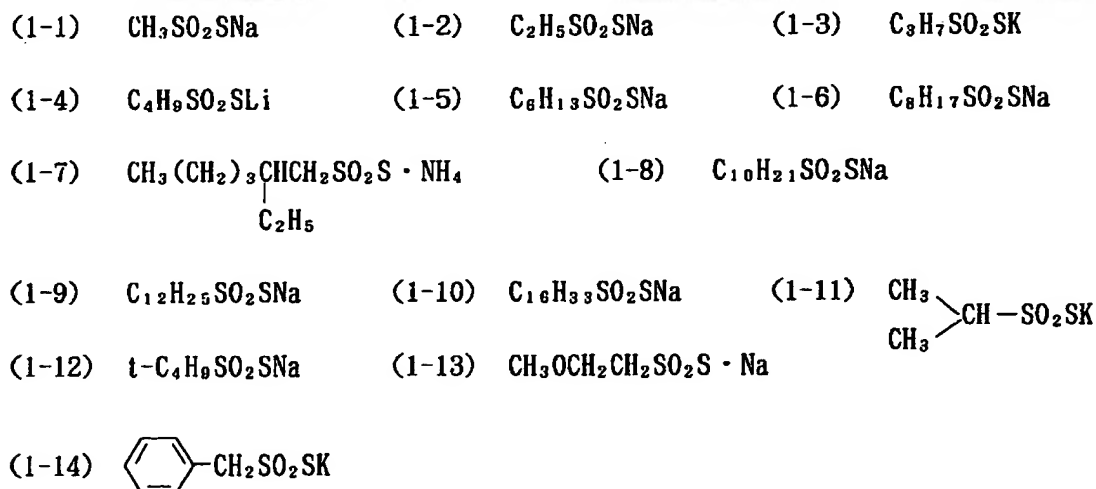
尚、本発明に対して最も好ましい化合物は、一般式〔A〕で表される化合物である。

【0045】

一般式〔A〕、〔B〕又は〔C〕で表される化合物の具体例を以下にあげるが、これらに限定されるわけではない。

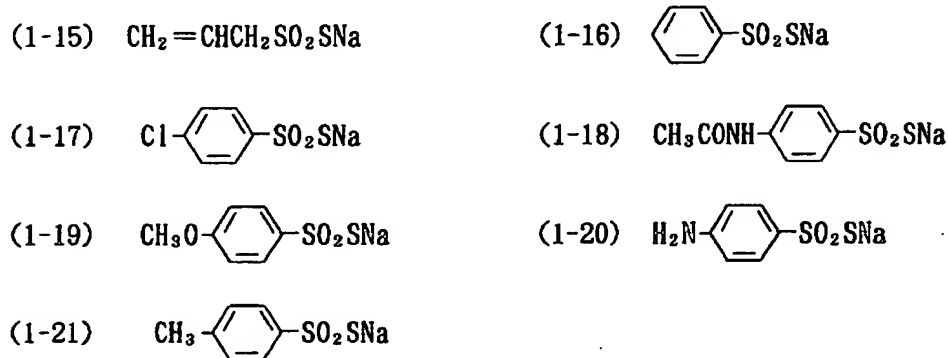
【0046】

【化5】



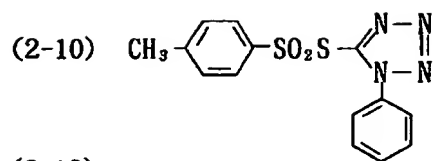
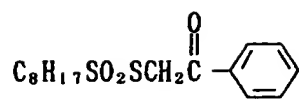
【0047】

【化6】

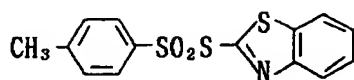


【化 1 0】

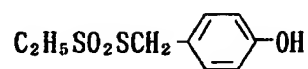
(2-9)



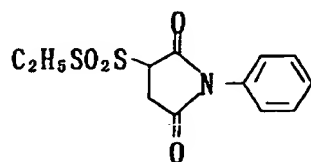
(2-11)



(2-12)



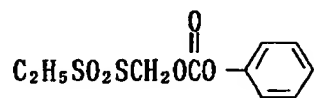
(2-13)



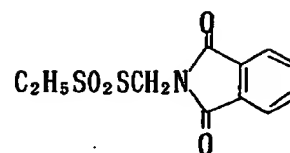
【0 0 5 2】

【化 1 1】

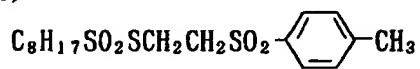
(2-14)



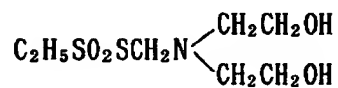
(2-15)



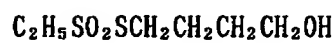
(2-16)



(2-17)

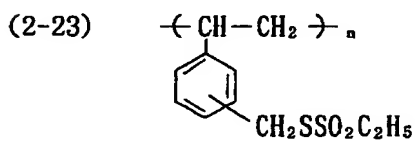
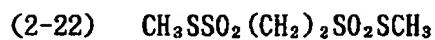
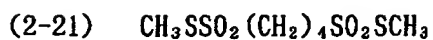
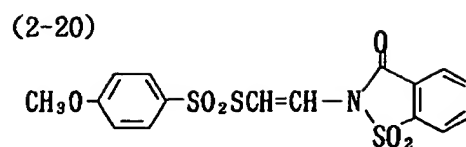
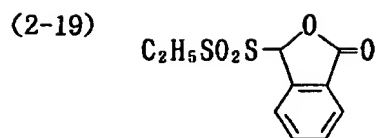


(2-18)



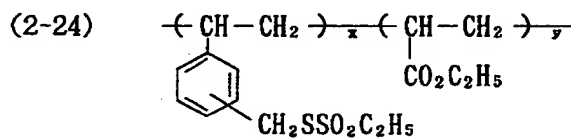
【0 0 5 3】

【化 1 2】

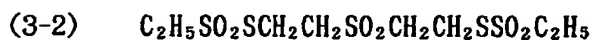
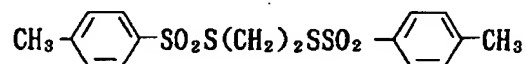
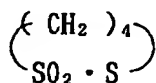


【0 0 5 4】

【化 1 3】

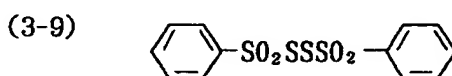
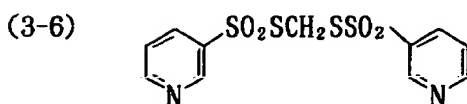
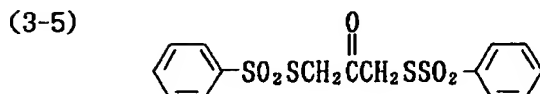
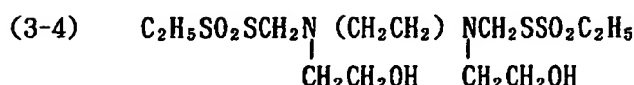
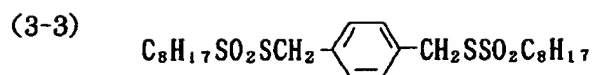


$x : y = 2/1$ (モル比)



【0 0 5 5】

【化14】



【0056】

本発明では、前述の種晶乳剤を使用して、内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤を調製するが、以下に最終的に完成される乳剤について説明する。

本発明では、種々の形状のハロゲン化銀粒子を使用することができる。例として、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的な結晶形を有するもの、また、球状、板状などの変則的な結晶形を有するもの、高次の面（ hkl 面）をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合などを挙げることができる。高次の面を持つ粒子については、ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス（Journal of Imaging Science）誌、第30巻（1986年）の247頁から254頁を参照することができる。

本発明に用いるハロゲン化銀粒子は双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎、銀塩写真編（コロナ社）、p. 163に解説されているような例、例えば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて

選んで用いることができる。

また形状の異なる粒子を混合させる例が米国特許第4, 865, 964号に開示されているが、必要によりこの方法を選ぶことができる。

正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737号、特開昭60-222842号に開示されている(110)面からなる十二面体粒子を用いることができる。さらに、Journal of Imaging Science誌、30巻、247頁、1986年に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(331)を代表とする(hh1)面粒子、(210)面を代表とする(hk0)面粒子と(321)面を代表とする(hk1)面粒子も調製法に工夫を要するが目的に応じて選んで用いることができる。

(110)面と(111)面が一つの粒子に共存する十四面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子、あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

【0057】

これらの粒子のハロゲン化銀組成としては、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよいが、臭化銀及び沃臭化銀が好ましい。更に、それ以外の銀塩、例えばチオシアン酸銀、シアン酸銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていてもよい。

【0058】

ハロゲン化銀粒子は、内部と表層とが異なる相を持っていたり、均一な相からなっていたりもよい。粒子内のハロゲン化銀組成は均一であってもよく、内部と外部とが異質なハロゲン化銀組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。(特開昭57-154232号、同58-108533号、同58-248469号、同59-48755号、同59-52237号、米国特許第3, 505, 068号、同4, 433, 048号、同4, 444, 877号、欧州特許第100, 984号、及び英国特許第1, 027, 146号)また、転位線をも

つ粒子でも構わない。

【0059】

2つ以上のハロゲン化銀が混晶として、あるいは構造をもって存在するハロゲン化銀粒子の場合に粒子間のハロゲン組成分布を制御することが重要である。粒子間のハロゲン組成分布の測定法に関しては特開昭60-254032号に記載されている。粒子間のハロゲン分布が均一であることは望ましい特性である。特に変動係数20%以下の均一性の高い乳剤は好ましい。別の好ましい形態は粒子サイズとハロゲン組成に相関がある乳剤である。

【0060】

粒子の表面近傍のハロゲン組成を制御することは重要である。表面近傍の沃化銀含量を高くする、あるいは塩化銀含量を高くすることは、色素の吸着性や現像速度を変えるので目的に応じて選ぶことができる。表面近傍のハロゲン組成を変える場合に、粒子全体を包み込む構造でも、粒子の一部分のみ付着させる構造のどちらも選ぶことができる。例えば(100)面と(111)面からなる十四面体粒子の一方の面のみハロゲン組成を変える、あるいは平板粒子の主平面又は側面の一方のハロゲン組成を変える場合である。

【0061】

本発明に用いる乳剤の粒子サイズは電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンタ法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として0.05 μ m以下の超微粒子から、10 μ mを越える粗大粒子の中から選んで用いることができる。0.1 μ m以上3 μ m以下の粒子が好ましい。

また、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ分布は、任意であるが単分散であってもよい。ここで単分散とは、それに含まれるハロゲン化銀粒子の全重量又は全個数の95%の粒子が数平均粒子サイズの $\pm 60\%$ 以内、好ましくは40%以内のサイズに入る分散系と定義される。ここで数平均粒子サイズとはハロゲン化銀粒子の投影面積径の数平均直径である。

単分散乳剤については、米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英国特許第1,413,748号などに記載されており、これらの単

分散乳剤を混合して用いてもよい。

【0062】

これ等の晶癖、ハロゲン組成、粒子サイズ、粒子サイズ分布などが異なった2種以上のハロゲン化銀を併用することが可能であり、それぞれ異なる乳剤層及び／又は同一乳剤層に使用することが可能である。

【0063】

本発明は平板状ハロゲン化銀粒子を調製する場合に、更に顕著な効果が得られる。平板粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4,996,137号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。

平板粒子の場合には透過型の電子顕微鏡により転位線の観察が可能である。転位線を全く含まない粒子、数本の転位を含む粒子あるいは多数の転位を含む粒子を目的に応じて選ぶことができる。また粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位あるいは曲がった転位を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部位にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などのなかから選ぶことができる。転位線の導入は平板粒子の場合だけでなく正常晶粒子あるいはジャガイモ粒子に代表される不定型粒子の場合にも可能である。

例えば、特開昭63-220238号、特開平1-201649号には転位を意図的に導入した平板状ハロゲン化銀粒子が開示されている。

【0064】

本発明の平板乳剤は、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下のハロゲン化銀粒子が、乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤をいう。好ましくは、アスペクト比5以上、より好ましくは、アスペクト比5ないし8のハロゲン化銀粒子が、乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の50%（面積）以上存在する乳剤であり、好ましくは、70%以上、特に好ましくは、85%以上存在する乳剤である。ここで、平板状ハロゲン化銀粒子に於ける円相当直径とは、2つの対向する平行あるいは平行に近い主平面の円相当直径（該主平面と同じ投影面積を有する円の直径）、粒子厚みとは該主

平面間の距離を表す。また、アスペクト比が100を越える場合には、乳剤を塗布物として完成するまでの工程において、乳剤が変形したり、破壊されてしまう問題が生じ、好ましくない。

【0065】

平板粒子の平均粒子直径（円相当）は0.3 μm 以上、好ましくは0.3～10 μm 、より好ましくは0.5～5.0 μm 、さらに好ましくは0.5～3.0 μm である。

粒子厚さは1.5 μm 未満、好ましくは0.05～1.0 μm である。

さらに粒子厚みの変動係数が30%以下の、厚みの均一性が高い乳剤も好ましい。さらに特開昭63-163451号に記載されている粒子の厚みと双晶面の面間距離を規定した粒子も好ましい。

平板粒子の粒子直径、粒子厚さの測定は米国特許第4,434,226号に記載の方法の如く粒子の電子顕微鏡写真により求めることができる。

【0066】

さらに本発明では、平板粒子は単分散であることが好ましい。単分散の平板粒子の構造および製造法は、例えば特開昭63-151618号などに記載されている。

【0067】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は欧州特許第96,727B1号、同64,412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたらす処理、あるいは西独特許第2,306,447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

粒子表面が平坦な構造が一般的であるが、意図して凹凸を形成することは場合によって好ましい。特開昭58-106532号、同60-221320号に記載されている結晶の一部分、例えば頂点あるいは面の中央に穴をあける方法、あるいは米国特許第4,643,966号に記載されているラッフル粒子がその例である。

【0068】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、リサーチ・ディスクロージャー（R

D) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、及び同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11月)、863~865頁、及びグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966)、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

平板状ハロゲン化銀粒子の製法および使用技術については既に説明した通りであるが、ガトフ著、フォトグラフィック・サンエンス・アンド・エンジニアリング (Guttoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻、248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0069】

前記のレギュラー粒子からなるハロゲン化銀乳剤は、粒子形成中の pAg と pH を制御することにより得られる。詳しくは、例えばフォトグラフィック・サンエンス・アンド・エンジニアリング (*Photographic Science and Engineering*)、第6巻、159~165頁 (1962)；ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サンエンス (*Journal of Photographic Science*)、12巻、242~25

1 頁 (1964)、米国特許第3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号に記載されている。

また単分散乳剤については、特開昭48-8600号、同51-39027号、同51-83097号、同53-137133号、同54-48521号、同54-99419号、同58-37635号、同58-49938号、特公昭47-11386号、米国特許第3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号などに記載されている。

【0070】

種晶乳剤を粒子成長用のハロゲン化銀として提供することも可能である。この場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分割して添加あるいは連続的に添加するなどの中から選んで用いることができる。また表面を改質するために種々のハロゲン組成の粒子を添加することも場合により有効である。

【0071】

ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分あるいはごく一部分をハロゲン変換法によって変換させる方法は米国特許第3, 477, 852号、同4, 142, 900号、欧州特許273, 429号、同273, 430号、西独公開特許第3, 819, 241号などに開示されており、有効な粒子形成法である。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。一度に変換する、複数回に分割して変換する、あるいは連続的に変換するなどの方法から選ぶことができる。

【0072】

粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1, 469, 480号、米国特許第3, 650, 757号、同4, 242, 455号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀量を減量することも場合により好ましい。さらに溶液組成の異なる

複数個の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数個の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2, 996, 287号、同3, 342, 605号、同3, 415, 650号、同3, 785, 777号、西独公開特許2, 556, 885号、同2, 555, 364号に記載されている方法の中から選んで用いることができる。

【0073】

平板粒子を含有する乳剤の製造時には、粒子成長を速める為に、添加する銀塩溶液（例えば AgNO_3 水溶液）とハロゲン化物溶液（例えば KBr 水溶液）の添加速度、添加量、添加濃度を上昇させる方法が好ましい。これらの方法に関しては、例えば、英国特許第1, 335, 925号、米国特許第3, 672, 900号、同3, 650, 757号、同4, 242, 445号、特開昭55-142329号、同55-158124号等の記載を参考にすることができる。

【0074】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。このように金属イオンをドーピングすることにより、再反転を生じさせないですむ過剰露光の量を増加させたり、最小濃度を低くすることが可能である。粒子にドーピングする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子の形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーピングする場合と粒子のコア部分のみ、あるいはシェル部分のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーピングする方法も選べる。 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Al 、 Sc 、 Y 、 La 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Cd 、 Hg 、 Tl 、 In 、 Sn 、 Pb 、 Bi 等を用いることができるが、 Fe 、 Co 、 Ru 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Pb が好ましく、特に Fe 、 Ru 、 Ir 、 Pb が好ましい。

これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩または6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形で

あれば添加できる。例えば CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 NH_4RhCl_6 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組合わせて用いてもよい。

【0075】

金属化合物は水またはメタノール、アセトン等の適当な溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば HCl 、 HBr など）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組合わせるのも好ましい。

【0076】

米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有効な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

これらについては、米国特許第2,448,060号、同2,628,167号、同3,737,313号、同3,772,031号、並びにリサーチ・ディスクロージャー、134巻、1975年6月、13452、等に記載されている。

【0077】

本発明で用いる内部潜像型ハロゲン化銀粒子は前述したようにコア/シェル構

造を有するものが好ましい。シェル製造方法は、特開昭63-151618号の実施例、及び米国特許第3,206,316号、同3,317,322号、同3,761,276号、同4,269,927号、同3,367,778号等を参考にすることができる。この場合のコア/シェルのモル比（重量モル比）は、1/30～5/1が好ましく、より好ましくは1/20～2/1、更に好ましくは1/20～1/1である。

【0078】

本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感を施したコア粒子にシェルを被覆した後、更に粒子表面に化学増感を施すことが好ましいが、粒子表面に化学増感を施さなくても構わない。一般には、粒子表面に化学増感を施した方が最大濃度が高い良好な反転性能を示す。粒子表面に化学増感を施す場合には、特開昭57-13641号に記載されているような重合体を共存させてもよい。

上記化学増感は、ジェームス著、ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed., Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5～10、pH4～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム、ニレウム、またはこれら増感剤の複数の組合せを用いて行うことができる。

【0079】

化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。用いられる化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,91

4号、同3, 554, 757号、特開昭58-126536号、同62-253159号、及びダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁（フォーカルプレス社刊、1966年）に記載されている。

【0080】

特公昭58-1410号、モイザー (Moisar) ら著、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス、25巻、1977年、19~27頁に記載されるようにハロゲン化銀乳剤は沈澱生成過程において粒子の内部を還元増感することができる。

化学増感として下記の還元増感も利用できる。米国特許第3, 891, 446号および同3, 984, 249号に記載されるように、例えば水素を用いて還元増感することができるし、米国特許第2, 518, 698号、同2, 743, 182号および同2, 743, 183号に記載されるように還元剤を用いて、または低pAg（例えば5未満）又は高pH（例えば8より大）処理によって還元増感することができる。代表的な還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸及びその誘導体、アミン及びポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第1錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸及びその誘導体が好ましい化合物である。

また米国特許第3, 917, 485号および同3, 966, 476号に記載される化学増感法も適用することができる。

【0081】

また既に説明した酸化剤を用いた増感法も適用することができる。酸化剤種、使用法、等についても既に説明したのと同様に行える。

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法の中から選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0082】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインなどの蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体のような多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull.Soc.Sci.Photo.Japan, No. 16, P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

ゼラチン中には多くの不純物イオンが含まれているが、イオン交換処理して無機不純物イオン量を減少させたゼラチンを使用することも好ましい。特にCa含量を100ppm以下、好ましくは30ppm以下になるようにイオン交換処理したゼラチンを用いると好ましい結果が得られる。

【0083】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法の中から選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水洗法ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0084】

本発明では増感色素を用いて分光増感を行うことができる。用いる増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素などである。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180550号、同60-140335号、同61-160739号、RD17029(1978年)12~13頁、RD17643(1978年)23頁、等に記載の増感色素が挙げられる。

【0085】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0086】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

(例えば米国特許第3, 615, 613号、第3, 615, 641号、第3, 617, 295号、第3, 635, 721号、第2, 933, 390号、第3, 743, 510号、特開昭63-23145号等に記載のもの)。

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行われるが、米国特許第3, 628, 969号及び同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時にすることも、特開昭58-113928号に記載されているように

化学増感に先立って行うこともでき、またハロゲン化銀粒子沈殿生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。さらにまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、すなわちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0087】

添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 10^{-8} ～ 10^{-2} モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2～1.2 μm の場合は約 5×10^{-5} ～ 2×10^{-3} モルがより有効である。

【0088】

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mg～10g/ m^2 の範囲である。

【0089】

本発明においては感度低下や、かぶりの発生を防ぐ目的で、種々のカブリ防止剤、写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643 (1978年) 24～25頁、米国特許第4, 629, 678号に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特開昭62-87957号に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

又、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、及び特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル、p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。詳しくは、欧州特許第436, 938A2号、150頁25行目～28行目に記載されている。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャーItem17643 (1978年)、同Item18716 (1979年11月) 及び同Item30710

5 (1989年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0090】

添加剤の種類	R D17643 (1978年12月)	R D18716 (1979年11月)	R D307105 (1989年11月)
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	866～868頁
4 増白剤	24頁	647頁	868頁
5 かぶり防止 剤、安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～870頁
6 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄	873頁
7 ステイン 防止剤	25頁右欄	650頁左欄 ～右欄	872頁
8 色素画像 安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～875頁
10 バインダー	26頁	同上	873～874頁
11 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同上	875～876頁
13 スタチック 防止剤	27頁	同上	876～877頁
14 マット剤			878～879頁

【0091】

以下に、本発明に含まれる各構成要素について順次説明する。

I. 感光シート

A) 支持体

本発明に用いられる感光シートの支持体は写真感光材料に通常用いられる平滑な透明支持体なら、いずれでも用いられ、酢酸セルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどが用いられ、下塗り層を設けるのが好ましい。支持体は通常ライトパイピングを防止する為微量の染料または酸化チタンの如き顔料を含有しているのが好ましい。

支持体の厚さは50～350 μ m、好ましくは70～210 μ m、更に好ましくは80～150 μ m、である。

必要に応じて支持体のバック側にはカーラバランスをとる層または特開昭56-78833号に記載の酸素遮断性の層をつけることができる。

【0092】

B) 受像層

本発明に用いられる染料受像層は親水性コロイド中に媒染剤を含むものである。これは単一の層であっても、また媒染力の異なる媒染剤が重ねて塗設された多層構成のものでもよい。これについては特開昭61-252551に記載されている。媒染剤としては、ポリマー媒染剤が好ましい。

ポリマー媒染剤とは二級および三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分をもつポリマー、および4級カチオンを含むポリマーなどで分子量が5,000以上のもの特に好ましくは10,000以上のものである。

媒染剤の塗設量は、一般的には0.5～1.0g/m²好ましくは1.0～5.0g/m²特に好ましくは2～4g/m²である。

受像層に使用する親水性コロイドとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどが使用されるがゼラチンが好ましい。

受像層中には、特公昭62-30620号や同62-30621号、特開昭62-215,272号記載の退色防止剤を組み込むことができる。

【0093】

C) 白色反射層

色画像の白背景を成す白色反射層は通常白色顔料と親水性バインダーを含む。

白色反射層用の白色顔料としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、ステアリン酸バリウム、銀フレーク、ケイ酸塩類、アルミナ、酸化ジルコニウム、ジルコニウム硫酸ソーダ、カオリン、雲母、二酸化チタンなどが使用される。更に、スチレンなどよりなる非造膜性のポリマー粒子なども使用される。又これらは、単独で使用しても良いし、望まれる反射率を得られる範囲で混合して用いることもできる。

特に有用な白色顔料は、二酸化チタンである。

白色反射層の白色度は、顔料の種類、顔料とバインダーの混合比率および顔料の塗布量によって変るが、光反射率が70%以上であることが望ましい。一般に、顔料の塗布量が増えるほど、白色度が向上するが、この層を通して画像形成色素が拡散するとき、顔料が色素の拡散に対して抵抗となるので、適度の塗布量をもつことが望ましい。

二酸化チタンを $5\sim 40\text{ g/m}^2$ 、好ましくは、 $10\sim 25\text{ g/m}^2$ 塗布し、光反射率が540nmの波長の光で78~85%を有する白色反射層が好ましい。

二酸化チタンは、市販の種々の銘柄より選んで用いることができる。

この中でも特にルチル型の二酸化チタンを用いるのが好ましい。

市販品の多くは、アルミナやシリカや酸化亜鉛などで表面処理が行なわれており、高い反射率を得るには、表面処理量が5%以上のものが望ましい。市販されている二酸化チタンとしては、例えば、デュポン社の Ti-pure R 931 の他、リサーチ・ディスクロージャー誌 15162号に記載のものがある。

白色反射層のバインダーとしては、アルカリ浸透性の高分子マトリックス、例えばゼラチン、ポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロースのようなセルロース誘導体が使用できる。

白色反射層の特に望ましいバインダーはゼラチンである。白色顔料とゼラチンの比は $1/1\sim 20/1$ （重量比）、望ましくは $5/1\sim 10/1$ （重量比）である。

白色反射層中には、特公昭62-30620号や同62-30621号のような褪色防止剤を組み込むことが好ましい。

【0094】

D) 遮光層

白色反射層と感光性層の間には遮光剤および親水性バインダーを含む遮光層を設けてもよい。

遮光剤としては、遮光機能を有する材料のいずれも用いられるが、カーボンブラックが好ましく用いられる。また米国特許第4,615,966号等に記載の分解性の染料を用いてもよい。

遮光剤を塗設するバインダーとしてはカーボンブラックを分散しうるものならいずれでもよく、好ましくはゼラチンである。

カーボンブラック原料としては、例えば Donnel Voet "Carbon Black" Marce lDekker, Inc. (1976) に記載されているようなチャンネル法、サーマル法及びファーンズ法など任意の製法のものが使用できる。カーボンブラックの粒子サイズは特に限定されないが90～1800 のものが好ましい。遮光剤としての黒色顔料の添加量は遮光すべき感光材料の感度に応じて量を調節すればよいが、光学濃度で5～10程度が望ましい。

【0095】

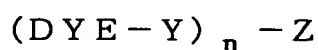
E) 感光層

本発明においては、前記遮光層の上方に色素像形成物質と組合わされたハロゲン化銀乳剤層から成る感光層を設ける。以下でその構成要素について述べる。

(1) 色素像形成物質

本発明に用いられる色素像形成物質は、銀現像に関連して拡散性色素（色素ブレカーサーでもよい）を放出する非拡散性化合物であるか、あるいはそれ自体の拡散性が変化するものであり、「写真プロセスの理論」(The Theory of the Photographic Process)第4版に記載されている。これらの化合物は、いずれも下記一般式〔I〕で表すことができる。

一般式〔I〕



{DYEは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表し、Yは単なる結合又は連結基を表し、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応又は逆対応して $(DYE-Y)_n-Z$ で表される化合物の拡散性に差を生じさせるか、又は、DYEを放出し、放出されたDYEと $(DYE-Y)_n-Z$ との間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表し、nは1または2を表し、nが2の時、2つのDYE-Yは同一でも異なってもよい。}

このZの機能により、銀現像部で拡散性となるネガ型化合物と未現像部で拡散性となるポジ型化合物とに大別される。

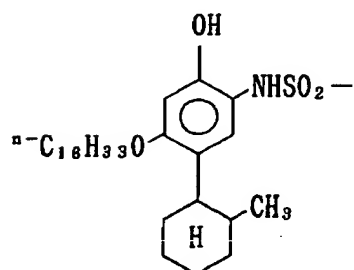
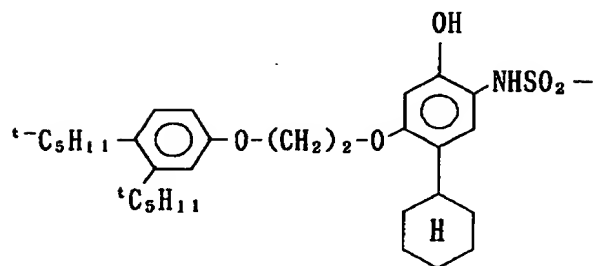
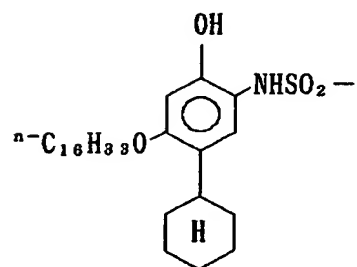
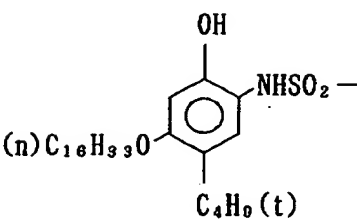
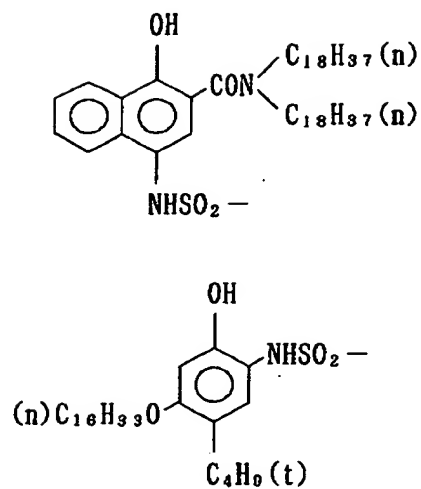
ネガ型のZの具体例としては、現像の結果酸化し、開裂して拡散性色素を放出するものがあげられる。

Zの具体例は米国特許3,928,312号、同3,993,638号、同4,076,529号、同4,152,153号、同4,055,428号、同4,053,312号、同4,198,235号、同4,179,291号、同4,149,892号、同3,844,785号、同3,443,943号、同3,751,406号、同3,443,939号、同3,443,940号、同3,628,952号、同3,980,479号、同4,183,753号、同4,142,891号、同4,278,750号、同4,139,379号、同4,218,368号、同3,421,964号、同4,199,355号、同4,199,354号、同4,135,929号、同4,336,322号、同4,139,389号、特開昭53-50736号、同51-104343号、同54-130122号、同53-110827号、同56-12642号、同56-16131号、同57-4043号、同57-650号、同57-20735号、同53-69033号、同54-130927号、同56-164342号、同57-119345等に記載されている。

ネガ型の色素放出レドックス化合物のZのうち、特に好ましい基としてはN-置換スルファモイル基(N-置換基としては芳香族炭化水素環やヘテロ環から誘導される基)を挙げる事ができる。このZの代表的な基を以下に例示するが、これらのみに限定されるものではない。

【0096】

【化15】



【0097】

ポジ型の化合物については、アンゲバンテ・ヘミ・インターナショナル・エディション・インイングリッシュ (Angew.Chem.Int.Ed.Engl.)、22、191 (1982) に記載されている。

具体例としては、当初アルカリ条件下では拡散性であるが、現像により酸化されて非拡散性となる化合物（色素現像薬）があげられる。この型の化合物に有効なYとしては米国特許2983606号にあげられたものが代表的である。

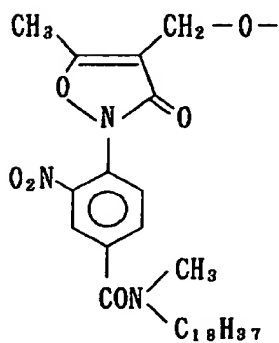
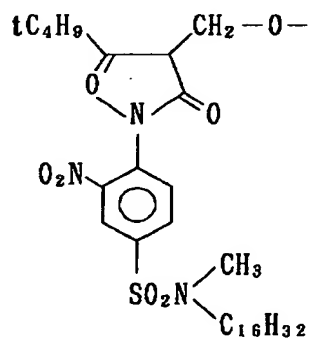
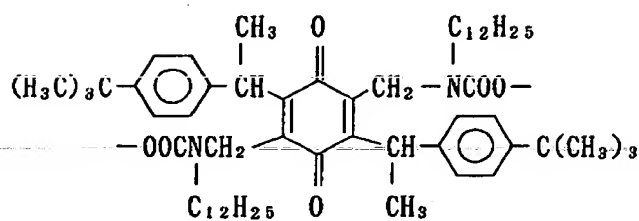
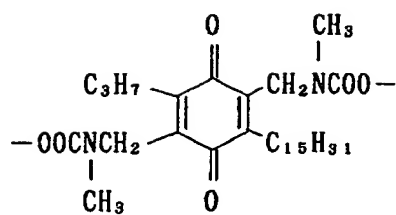
また、別の型としては、アルカリ条件下で自己閉環するなどして拡散性色素を放出するが、現像に伴い酸化されると実質的に色素の放出がおこらなくなるようなものである。このような機能を持つYの具体例については、米国特許3,980,479号、特開昭53-69033号、同54-130927号、米国特許3,421,964号、同4,199,355号などに記載されている。

また別な型としては、それ自体は色素を放出しないが、還元されると色素を放出するものがある。この型の化合物は電子供与体とともに組合わせて用い、銀現像によって画像様に酸化した残りの電子供与体との反応によって像様に拡散性色素を放出させることが出来る。このような機能を持つ原子団については、例えば米国特許4,183,753号、同4,142,891号、同4,278,750号、同4,139,379号、同4,218,368号、特開昭53-110827号、米国特許4,278,750号、同4,356,249号、同4,358,535号、特開昭53-110827号、同54-130927号、同56-164342号、公開技報87-6199号、欧州特許公開220746A2号等に記載されている。

以下にその具体例を例示するが、これらのみに限定されるものではない。

【0098】

【化16】



【0099】

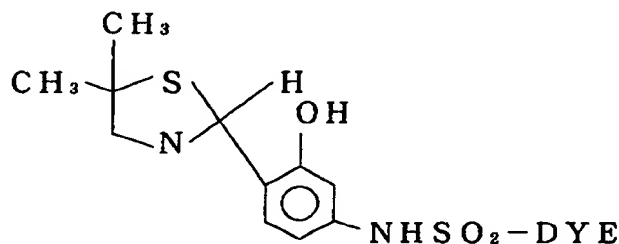
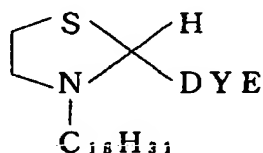
このタイプの化合物が使用される場合には耐拡散性電子供与化合物（ED化合物）

物として周知) またはそのプレカーサー (前駆体) と組合わせて用いるのが好ましい。ED化合物の例としては例えば米国特許4, 263, 393号、同4, 278, 750号、特開昭56-138736号等に記載されている。

また別の型の色素像形成物質の具体例としては、下記のものも使用できる。

【0100】

【化17】



(式中、DYEは先に述べたと同義の色素又はその前駆体を表す。)

【0101】

この詳細は米国特許3, 719, 489号や同4, 098, 783号に記載されている。

一方、前記の一般式のDYEで表わされる色素の具体例は下記の文献に記載されている。

イエロー色素の例:

米国特許3, 597, 200号、同3, 309, 199号、同4, 013, 633号、同4, 245, 028号、同4, 156, 609号、同4, 139, 383号、同4, 195, 992号、同4, 148, 641号、同4, 148, 643号、同4, 336, 322号: 特開昭51-114930号、同56-71

072号: Research Disclosure 17630 (1978)号、同16475 (1977)号に記載されているもの。

マゼンタ色素の例:

米国特許3,453,107号、同3,544,545号、同3,932,380号、同3,931,144号、同3,932,308号、同3,954,476号、同4,233,237号、同4,255,509号、同4,250,246号、同4,142,891号、同4,207,104号、同4,287,292号: 特開昭52-106,727号、同53-23,628号、同55-36,804号、同56-73,057号、同56-71060号、同55-134号に記載されているもの。

シアン色素の例:

米国特許3,482,972号、同3,929,760号、同4,013,635号、同4,268,625号、同4,171,220号、同4,242,435号、同4,142,891号、同4,195,994号、同4,147,544号、同4,148,642号; 英国特許1,551,138号; 特開昭54-99431号、同52-8827号、同53-47823号、同53-143323号、同54-99431号、同56-71061号; ヨーロッパ特許 (EP) 53,037号、同53,040号; Research Disclosure 17,630 (1978)号、及び同16,475 (1977)号に記載されているもの。

これらの化合物は、特開昭62-215,272号、144~146頁記載の方法で分散することができる。また、これらの分散物には、特開昭62-215,272号、137~144頁記載の化合物を含ませてもよい。

【0102】

(2) ハロゲン化銀乳剤

本発明では、前述の本発明の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤と組み合わせて種々の内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤を使用することができる。

【0103】

(3) 感光層の構成

減色法による天然色の再現には、上記分光増感色素により分光増感された乳剤

と同波長範囲に選択的な分光吸収をもつ色素を供与する前記色素像形成物質とのくみあわせの少なくとも二つからなる感光層を用いる。乳剤と色素像形成物質とは別層として重ねて塗設してもよいし、また混合し一層として塗設してもよい。該色素像形成物質が塗布された状態で、これと組合わされた乳剤の分光感度域に吸収を持つ場合には別層の方が好ましい。また乳剤層は複数の、感度の異なる乳剤層からなるものでもよく、また乳剤層と色素像形成物質層との間に任意の層を設けてもよい。例えば、特開昭60-173541号に記載された造核現像促進剤を含む層、特公昭60-15267号に記載された隔壁層を設けて色像濃度を高めたり、また反射層を設け感光要素の感度をたかめることも出来る。

反射層としては、白色顔料および親水性バインダーを含む層であり、好ましくは白色顔料は酸化チタン、親水性バインダーはゼラチンである。酸化チタンの塗布量は $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ である。反射層の例としては特開昭60-91354号に記載がある。

好ましい重層構成では、露光側から青感性乳剤の組合わせ単位、緑感性乳剤の組合わせ単位、赤感性乳剤の組合わせ単位が順次配置される。

各乳剤層単位の間には必要に応じて任意の層を設ける事ができる。特にある乳剤層の現像の効果が他の乳剤層単位に及ぼす好ましくない影響を防ぐため、混色防止層を設置するのが好ましい。

混色防止層は、非拡散性色素像形成物質と組合わせて現像薬を用いる場合には、該現像薬酸化体の拡散を防止するために非拡散性の還元剤を含むのが好ましい。具体的には非拡散性のハイドロキノン、スルホンアミドフェノール、スルホンアミドナフトールなどがあげられ、更に具体的には特公昭50-21249号、同50-23813号、特開昭49-106329号、同49-129535号、米国特許2,336,327号、同2,360,290号、同2,403,721号、同2,544,640号、同2,732,300号、同2,782,659号、同2,937,086号、同3,637,393号、同3,700,453号、英国特許557,750号、特開昭57-24941号、同58-21249号等に記載されている。これらの還元剤の乳剤層への好ましくない移動を防ぎ、還元剤としての活性を調節するためにポリマーとともに分散して用いるの

が好ましい。好ましいポリマーとしては、ポリビニル酢酸、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド誘導体等が挙げられる。それらの分散法については特開昭60-238831号、特公昭60-18978号に記載されている。

特公昭55-7576号に記載されたような銀イオンにより拡散性色素を放出する化合物を用いる場合には銀イオンを補足する化合物を混色防止層に含有せしめるのが好ましい。

本発明はその他必要に応じて、イラジエーション防止層、UV吸収剤層、保護層などが塗設される。

また必要に応じて、任意の隣接する層の間に、ゼラチンから成る隔壁層を設けることも出来る。

【0104】

上記感光層の任意の層には、カブリを防ぎ、写真階調を調節するために、現像抑制剤プレカーサー、耐拡散性の還元剤等を組み込むことが出来る。

【0105】

感光層に用いる親水性バインダーとしては、処理液の浸透と画像色素の転写が可能なものであれば、任意のものを用いられる。例えば、ゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールあるいはそれらの誘導体などである。

親水性バインダーは硬膜剤によって硬膜してもよく、親水性バインダーの0.5%ないし5%、好ましくは0.5~2%が添加される。

【0106】

F) 剥離層

本発明では必要に応じて処理後にユニット内感光シートの任意の場所で剥がし取る為に剥離層が設けることができる。

従ってこの剥離層は処理後の剥離が容易なものでなければならない。このための素材としては、例えば、特開昭47-8237号、同59-220727号、同59-229555号、同49-4653号、米国特許第3,220,835号、同4,359,518号、特開昭49-4334号、同56-65133号、同45-24075号、米国特許第3,227,550号、同2,759,825号、同4,401,746号、同4,366,227号などに記載されたも

のを用いることができる。具体例の一つとしては、水溶性（あるいはアルカリ可溶性）のセルロース誘導体があげられる。例えばヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートフタレート、可塑化メチルセルロース、エチルセルロース、硝酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、などである。また別の例として種々の天然高分子、例えばアルギン酸、ペクチン、アラビアゴム、などがある。また種々の変性ゼラチン、例えばアセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチンなども用いられる。更に、別の例として、水溶性の合成ポリマーがあげられる。例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、あるいは、それらの共重合体などである。

剥離層は、単一の層でも、また例えば、特開昭59-220727号、同60-60642号などに記載されているように複数の層からなるものでもよい。

【0107】

II. カバーシート

本発明においては、感光要素上に処理液を均一に展開し、処理後のアルカリを中和し画像の安定化をはかるために、中和機能を有する層（中和層および中和タイミング層）を有する透明なカバーシートをもちいる。

【0108】

G) 支持体

本発明に用いられるカバーシートの支持体は写真感光材料に通常用いられる平滑な透明支持体なら、いずれでも用いられ、酢酸セルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどが用いられ、下塗り層を設けるのが好ましい。

支持体には、ライトパイピングを防止するため微量の染料を含有させるのが好ましい。

【0109】

H) 中和機能を有する層

本発明に用いられる中和機能を有する層は、処理組成物から持込まれるアルカリを中和するに十分な量の酸性物質を含む層であり、必要に応じて、中和速度調節層（タイミング層）、密着強化層等の層から成る多層構成のものでもよい。好

ましい酸性物質としては pK_a 9 以下の酸性基（もしくは加水分解によってそのような酸性基を与える前駆体基）を含む物質であり、さらに好ましくは米国特許 2, 983, 606 号に記載されているオレイン酸のような高級脂肪酸、米国特許 3, 362, 819 号に開示されているようなアクリル酸、メタアクリル酸もしくはマレイン酸の重合体とその部分エステルまたは酸無水物；仏国特許 2, 290, 699 号に開示されているようなアクリル酸とアクリル酸エステルの共重合体；米国特許 4, 139, 383 号やリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) No. 16102 (1977) に開示されているようなラテックス型の酸性ポリマーを挙げることができる。

その他、米国特許 4, 088, 493 号、特開昭 52-153、739 号、同 53-1、023 号、同 53-4、540 号、同 53-4、541 号、同 53-4、542 号等を開示の酸性物質も挙げることができる。

酸性ポリマーの具体例としてはエチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル等のビニルモノマーと、無水マレイン酸との共重合体及びその n -ブチルエステル、ブチルアクリレートとアクリル酸との共重合体、セルロース、アセテート・ヒドロジエンフタレート等である。

前記ポリマー酸は親水性ポリマーと混合して用いることができる。このようなポリマーとしては、ポリアクリルアミド、ポリメチルピロリドン、ポリビニルアルコール（部分ケン化物も含む）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメチルビニルエーテルなどである。なかでも、ポリビニルアルコールが好ましい。

また、前記ポリマー酸に親水性ポリマー以外のポリマー、例えばセルロースアセテートなどを混合してもよい。

ポリマー酸の塗布量は感光要素に展開されるアルカリの量により調節される。単位面積当りのポリマー酸とアルカリの当量比は 0.9~2.0 が好ましい。ポリマー酸の量が少なすぎると、転写色素の色相が変化したり、白地部分にステインを生じ、又多過ぎる場合にも色相の変化、あるいは耐光性の低下などの不都合を生じる。更に好ましい当量比は 1.0~1.3 である。混合する親水性ポリマーの量も多すぎても少なすぎても写真の品質を低下させる。親水性ポリマーのポ

リマー酸にたいする重量比は0.1~10、好ましくは0.3~3.0である。

本発明の中和機能を有する層には、種々の目的で添加剤を組み込むことが出来る。たとえば、この層の硬膜を行うために当業者で周知の硬膜剤、また膜の脆性を改良するためにポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価ヒドロキシル化合物を添加することができる。その他必要に応じて、酸化防止剤、蛍光増白剤、現像抑制剤およびその前駆体などを添加することもできる。

中和層と組合わせて用いるタイミング層は例えばゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの部分アセタール化物、酢酸セルロース、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、などのようなアルカリ透過性を低くするポリマー；アクリル酸モノマーなどの親水性モノマーを少量共重合させてつくられた、アルカリ透過の活性化エネルギーを高くするラテックスポリマー；ラクトン環を有するポリマーなどが有用である。

なかでも、特開昭54-136328号、米国特許4,267,262号、同4,009,030号、同4,029,849号等が開示されている酢酸セルロースを使用したタイミング層；特開昭54-128335号、同56-69、629号、同57-6、843号、米国特許4,056,394号、同4,061,496号、同4,199,362号、同4,250,243号、同4,256,827号、同4,268,604号等が開示されている、アクリル酸などの親水性モノマーを少量共重合させてつくられたラテックスポリマー；米国特許4,229,516号が開示されたラクトン環を有するポリマー；その他特開昭56-25735号、同56-97346号、同57-6842号、ヨーロッパ特許（EP）31,957A1号、同37,724A1号、同48,412A1号などが開示されたポリマーが特に有用である。

その他、以下の文献に記載のものも使用できる。

米国特許3,421,893号、同3,455,686号、同3,575,701号、同3,778,265号、同3,785,815号、同3,847,615号、同4,088,493号、同4,123,275号、同4,148,653号、同4,201,587号、同4,288,523号、同4,297,4

31号、西独特許出願(OLS)1,622,936号、同2,162,277号、Research Disclosure 15162, No. 151(1976年)。

これらの素材を用いたタイミング層は単独層もしくは二種以上の層の併用として使用しうる。

またこれらの素材からなるタイミング層に、例えば米国特許4,009,029号、西独特許出願(OLS)2,913,164号、同3,014,672号、特開昭54-155837号、同55-138745号、などに開示された現像抑制剤および／もしくはそのプレカーサーや、また、米国特許4,201,578号に開示されているハイドロキノンプレカーサー、その他有用な写真用添加剤もしくはそのプレカーサーなどを組み込むことも可能である。

さらには、中和機能を有する層として、特開昭63-168648号、同63-168649号に記載の如く補助中和層を設けることが処理後経時による転写濃度の変化を少なくするという点において効果がある。

【0110】

I) その他

中和機能を有する層の他に、補助的な機能を持つ層として、バック層、保護層、フィルター染料層などを有しても良い。

バック層は、カールの調整や、滑り性の付与の為に設けられる。フィルター染料はこの層に添加しても良い。

保護層は、モノシート型感光材料においては、主としてカバーシートバック面との接着、感光材料とカバーシートとを重ね合わせたときの感光材料保護層との接着を防止する為に用いられる。

捕獲媒染層は、アルカリ処理組成物側に拡散した色素を捕獲する事により、画像完成時間の遅れや先鋭度の劣化を防止する事が出来る。通常、カバーシートの最外層に色素捕獲層を設ける。色素捕獲層は、前述の染料受像層と同様に親水性コロイド中にポリマー媒染剤を含むものであり、特開平1-198747号、特開平2-282253号に記載されている。

カバーシートに染料を含有させて感光層の感度調整を行う事もできる。フィルター染料は、直接カバーシートの支持体中や中和機能を有する層、さらには前記

のバック層、保護層、捕獲媒染層などに添加しても良いし、単独の層を設置しても良い。

【0111】

III. アルカリ処理組成物

本発明に用いられる処理組成物は、感光要素の露光後に感光要素上に均一に展開され、その含有する成分によって感光層の現像を行うものである。このために、組成物中には、アルカリ、増粘剤、現像薬、更に、現像を調節するための、現像促進剤、現像抑制剤、現像薬の劣化を防ぐための酸化防止剤、階調調節剤、などを含有する。

アルカリは液のpHを12~14とするに足りるものであり、アルカリ金属の水酸化物（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム）、アルカリ金属のリン酸塩（例えばリン酸カリウム）、グアニジン類、四級アミンの水酸化物（例えば水酸化テトラメチルアンモニウムなど）が挙げられるが、なかでも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましく、特に水酸化カリウムが好ましい。

増粘剤は処理液を均一に展開するために、また感光層／カバーシート間の密着を保つために必要である。例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩が用いられるが、処理液の破裂可能容器からの液もれを防ぎ、かつ展開時には均一に感光層上に展開されるよう、チクソトロピー性のものが好ましく、このためヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルカルボン酸ナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースが用いられる。

【0112】

好ましい現像薬は、色素像形成物質をクロス酸化し、かつ酸化されても実質的にステインを生じないものであればどのようなものでも使用出来る。このような現像薬は単独でもまた二種類以上を併用してもよく、またプレカーサーの型で使用してもよい。これらの現像薬は感光要素の適当な層に含ませても、またアルカリ性処理液中に含ませてもよい。具体的化合物としてはアミノフェノール類、ピラゾリジノン類があげられるが、このうちピラゾリジノン類がステインの発生が

少ないため特に好ましい。

たとえば1-フェニル-3-ピラゾリジノン、1-p-トリル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリジノン、1-(3'-メチル-フェニル)-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリジノン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリジノン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリジノン、などが挙げられる。

【0113】

現像促進剤としては、アミン、アミノ酸、ポリエチレングリコール類の他、ベンジルアルコール、ジヒドロキシメチルベンゼン等が用いられる。

現像抑制剤としては、任意のものをを用いることができるが、造核剤と組み合わせられたオートポジ乳剤の現像にはトリアゾール誘導体が好ましく、特にベンズトリアゾールの誘導体が好ましい。

現像薬の劣化を防ぐ酸化防止剤としては、現像薬の酸化を防止するにたりる還元力を有する任意のものが用いられるが、亜硫酸塩、特に亜硫酸カリウムが好ましく用いられる。

階調調節剤としては、ハイドロキノン誘導体、アスコルビン酸誘導体が好ましく用いられる。

その他、処理液の経時安定性を高めるために、遷移金属塩、例えば硝酸亜鉛等を添加したり、pH緩衝性を付与するためにアルミニウム塩を添加するのも好ましい。

【0114】

処理液には必要に応じて遮光剤を含ませることが出来る。特に、透明支持体を通して露光する一体型感光材料の場合には、処理液に遮光性を付与することが必要である。

そのための遮光剤としては、カーボンブラックその他の顔料、染料を用いることが出来る。特に処理液に白色顔料を含み、展開された処理液層を背景に色素画像を観察する場合には、遮光剤としてpH感応性の色素を用いることが好ましい。

【0115】

感光シート、カバーシートあるいはアルカリ処理組成物のいずれかに特開昭62-215272号72～91頁記載の現像促進剤、146～155頁記載の硬膜剤、201～210頁記載の界面活性剤、210～222頁記載の含フッ素化合物、225～227頁記載の増粘剤、227～230頁記載の帯電防止剤、230～239頁記載のポリマーラテックス、240頁記載のマット剤などを含む事ができる。

【0116】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例-1

まず、ハロゲン化銀乳剤の調製法について説明する。

以下に示す乳剤粒子の調製法により、次の12種類のハロゲン化銀乳剤（乳剤-A1～A3、B、C、D1～D3、E、F、G、H）を調製した。

【0117】

乳剤-A1（八面体内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：

臭化カリウム0.05M、3,6-ジチア-1,8-オクタジオール1g、酢酸鉛0.05mg及びCa含量100ppm以下の脱イオンゼラチン60gを含有するゼラチン水溶液1000mL中に、温度を75℃に保ちながら0.4Mの硝酸銀水溶液と0.4Mの臭化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法でpBrが1.60になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、硝酸銀水溶液300mLを40分間かけて添加した。

添加が終了すると、平均粒径（球相当径）が約0.7μの粒子サイズの揃った八面体臭化銀結晶（以後コア粒子と呼ぶ）が生成された。

次に、この調製液にチオ硫酸ナトリウム1mg、及び四塩化金酸カリウム90mgと臭化カリウム1.2gを水1000mLに溶解した水溶液3mLを加え、75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行った。このようにして化学増感を施した乳剤溶液に0.15Mの臭化カリウムを添加した後、コア粒子調製時と同様に、温度を75℃に保ちながら0.9Mの硝酸銀水溶液と0.9Mの臭化

カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法で pBr が 1.30 になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、硝酸銀水溶液 670 mL を 70 分間かけて添加した。

この乳剤を常法のフロキュレーション法により水洗し、前述のゼラチン及び 2-フェノキシエタノール、 p -ヒドロキシ安息香酸メチルを添加して平均粒径（球相当径）が約 1.4μ の粒子サイズの揃った八面体臭化銀結晶（以後内部潜像型コア/シェル粒子と呼ぶ）を得た。

次に、この内部潜像型コア/シェル乳剤にチオ硫酸ナトリウム 100 mg と四硼酸ナトリウム 40 mg を水 1000 mL に溶解した水溶液 3 mL を加え、更に 14 mg のポリ（ N -ビニルピロリドン）を加え、 60°C で加熱熟成した後、 0.005 M の臭化カリウムを添加することにより、八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0118】

乳剤-A2（八面体内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：

乳剤-A1の調整法に於いて、コア粒子の調製工程をコア種晶乳剤-E（平均球相当径が約 0.7μ の粒子サイズの揃った八面体臭化銀乳剤）を使用することで省略する以外は乳剤-A1と同じ調製法により、八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

具体的には、 0.12 M の臭化銀を含むコア種晶乳剤-Eに蒸留水を添加して総容量を 1600 mL に調節した後、温度を 75°C に昇温し、3,6-ジチアール 1,8-オクタンジオール 1 g、酢酸鉛 0.05 mg を添加し、更に臭化カリウムを添加して pBr が 1.60 になるように調節した。以降の化学増感処理、等については乳剤-A1と同様に行った。

【0119】

乳剤-A3（八面体内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：

乳剤-A2の調整法に於いて、コア種晶乳剤-Eをコア種晶乳剤-Fに置き換えること以外は乳剤-A2と同じ調製法により、八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0120】

乳剤-B（八面体内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：

乳剤-Aの調整法に於いて、硝酸銀水溶液及び臭化カリウム水溶液の添加時間を変更し、更に添加薬品量の変更を行って、平均粒径（球相当径）が約 1.0μ の粒子サイズの揃った八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を得た。

【0121】

乳剤-C（八面体内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：

乳剤-Aの調整法に於いて、硝酸銀水溶液及び臭化カリウム水溶液の添加時間を変更し、更に添加薬品量の変更を行って、平均粒径（球相当径）が約 0.7μ の粒子サイズの揃った八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を得た。

【0122】

乳剤-D1（六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤）調製：

臭化カリウム 0.013M 、平均分子量が10万以下のゼラチンを 0.7 重量%含むゼラチン水溶液 320mL 中に、前述のゼラチンを含んだ 1.4M の硝酸銀水溶液と 2M の臭化カリウム水溶液を激しく攪拌しながらダブルジェット法で1分間で各 8.8mL を同時に混合した。この間ゼラチン水溶液は 30°C に保たれた。更に、Ca含量 100ppm 以下の脱イオンゼラチンを 10 重量%含むゼラチン溶液 80mL を添加した後 75°C に昇温した。

次に 0.9M の硝酸銀水溶液 11mL を3分間かけて添加した後、 25 重量%のアンモニア水溶液を添加し、 75°C で熟成を行った。熟成終了後、アンモニアを中和した後酢酸鉛 1.3mg （水溶液にて添加）を加え、 1M の硝酸銀水溶液と 1M の臭化カリウム水溶液を pBr を 2.2 にたもちながら加速された流速（終了時の流速が開始時の流速の6倍）でダブルジェット法で添加した。（使用した硝酸銀水溶液の量は 133mL であった。）

得られた六角平板状コア粒子は平均投影面積円相当直径が $0.9\mu\text{m}$ 、平均の厚みは $0.20\mu\text{m}$ であり、全投影面積の 95% が六角平板粒子によって占められていた。

次に、前記の乳剤懸濁液に臭化カリウム 0.11M と脱イオンゼラチン 40g を添加し、蒸留水を添加して総容量を 1300mL に調節し、 75°C に昇温した後、 $3,6$ -ジチア- $1,8$ -オクタンジオール 0.3g 、ベンゼンチオ硫酸ナト

リウム10mg、及び四塩化金酸カリウム90mgと臭化カリウム1.2gを水1000mLに溶解した水溶液2.4mL、及び酢酸鉛15mg（水溶液にて添加）を加え、75℃で180分間加熱することにより化学増感処理を行った。次に、外部殻（シェル）の形成を行う。このようにして化学増感を施したコア粒子にコア粒子調製時と同様に、2Mの硝酸銀水溶液と2.5Mの臭化カリウム水溶液をpBrが2.2になるように臭化カリウム水溶液の添加量及び添加速度を調節しながら、加速された流速（終了時の流速が開始時の流速の3倍）でダブルジェット法で添加した。（使用した硝酸銀水溶液の量は810mLであった。）

0.3Mの臭化カリウムを添加した後、この乳剤を常法のフロキュレーション法により水洗し、ゼラチンを添加した。このようにして六角平板状内部潜像型コア／シェル乳剤を得た。得られた六角平板状粒子は平均投影面積円相当直径が2.5 μ m、平均の厚さが0.37 μ m、平均体積サイズが1.4(μ m)³で全投影面積の88%が六角平板状粒子によって占められていた。

次に、この六角平板状内部潜像型コア／シェル乳剤にチオ硫酸ナトリウム100mgと四硼酸ナトリウム40mgを水1000mLに溶解した水溶液15mLを加え、更に20mgのポリ（N-ビニルピロリドン）を加え、60℃で100分間加熱することにより粒子表面の化学増感を行い、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0123】

乳剤-D2（六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤）調製：

乳剤-D1の調整法に於いて、コア粒子の調製工程をコア種晶乳剤-G（平均投影面積円相当直径が0.9 μ m、平均粒子厚み0.20 μ mであり、全投影面積の95%が六角平板粒子によって占められていた。）を使用することで省略する以外は乳剤-D1と同じ調製法により、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

具体的には、200gのコア種晶乳剤-Gに水1300mL、臭化カリウム0.11Mと脱イオンゼラチン40gを添加し、75℃に昇温した後、乳剤-D1と同じ調製法により化学増感以降の工程処理を行い、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0124】

乳剤-D3（六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤）調製：

乳剤-D2の調整法に於いて、コア種晶乳剤-Gをコア種晶乳剤-Hに置き換えること以外は乳剤-D2と同じ調製法により、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0125】

乳剤-E（八面体コア種晶乳剤）調製：

臭化カリウム0.05M、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール1g、酢酸鉛0.05mg及びCa含量100ppm以下の脱イオンゼラチン60gを含有するゼラチン水溶液1000mL中に、温度を75℃に保ちながら0.7Mの硝酸銀水溶液と0.7Mの臭化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法でpBrが1.60になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、硝酸銀水溶液830mLを40分間かけて添加した。

次に、常法のフロキュレーション法により水洗し、ゼラチン及び2-フェノキシエタノール、P-ヒドロキシ安息香酸メチルを添加して750gの八面体コア種晶乳剤を調製した。

得られた八面体コア種晶乳剤粒子は平均粒径（球相当径）が約0.7 μ の粒子サイズの揃った八面体臭化銀結晶（以後コア粒子と呼ぶ）であった。

【0126】

乳剤-F（八面体コア種晶乳剤）調製：

乳剤-Eの調整法に於いて、P-ヒドロキシ安息香酸メチル添加後、化合物1-16を0.4mg添加し、50℃で40分間加熱することにより八面体コア種晶乳剤を得た。

【0127】

乳剤-G（六角平板状コア種晶乳剤）調製：

臭化カリウム0.05M、平均分子量が10万以下のゼラチンを0.7重量%含むゼラチン水溶液1.2リットル中に、前述のゼラチンを含んだ1.4Mの硝酸銀水溶液と2Mの臭化カリウム水溶液を激しく攪拌しながらダブルジェット法で1分間で各33mLを同時に混合した。この間ゼラチン水溶液は30℃に保たれ

た。更に、Ca 含量 100 ppm 以下の脱イオンゼラチンを 10 重量% 含むゼラチン溶液 300 mL を添加した後 75℃ に昇温した。

次に 0.9 M の硝酸銀水溶液 40 mL を 3 分間かけて添加した後、25 重量% のアンモニア水溶液を添加し、75℃ で熟成を行った。熟成終了後、アンモニアを中和した後酢酸鉛 5 mg (水溶液にて添加) を加え、1 M の硝酸銀水溶液と 1 M の臭化カリウム水溶液を pBr を 2.2 にたもちながら加速された流速 (終了時の流速が開始時の流速の 6 倍) でダブルジェット法で添加した。(使用した硝酸銀水溶液の量は 500 mL であった。)

次に、常法のフロキュレーション法により水洗し、ゼラチン及び 2-フェノキシエタノール、P-ヒドロキシ安息香酸メチルを添加して 750 g の六角平板状コア種晶乳剤を得た。

得られた六角平板状コア種晶乳剤粒子は平均投影面積円相当直径が 0.9 μ m、平均の厚みは 0.20 μ m であり、全投影面積の 95% が六角平板粒子によって占められていた。

【0128】

乳剤-H (六角平板状コア種晶乳剤) 調製:

乳剤-G の調整法に於いて、P-ヒドロキシ安息香酸メチル添加後、化合物 1-16 を 0.4 mg 添加し、50℃ で 40 分間加熱することにより六角平板状コア種晶乳剤を得た。

【0129】

前記の乳剤調製法に従って、乳剤-A1、A2、A3、及び乳剤-D1、D2、D3 を各 20 回調製し、乳剤-A1-1 ~ 乳剤-A1-20、乳剤-A2-1 ~ 乳剤-A2-20、乳剤-A3-1 ~ 乳剤-A3-20、乳剤-D1-1 ~ 乳剤-D1-20、乳剤-D2-1 ~ 乳剤-D2-20、乳剤-D3-1 ~ 乳剤-D3-20、を調製した。種晶乳剤を使用する乳剤-A2、A3、及び乳剤-D2、D3 については、種晶乳剤-E、F、G、H を各 6 回調製し、任意の調製バッチより必要量を採取して使用した。

これらの乳剤を使用して、下記表-1 の構成を有する比較用感光要素 (試料 101) を作成した。

【0130】

【表 1】

表-1 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第24層	保 護 層	ゼラチン	0.26
		添加剤(1)	0.08
		マツト剤(1)	0.05
		硬膜剤(1)	0.07
第23層	紫外線吸収層	ゼラチン	0.48
		紫外線吸収剤(1)	0.09
		紫外線吸収剤(2)	0.08
		添加剤(3)	0.08
第22層	黄色感光層 (高感度)	乳剤-A1-1	銀換算 0.06
		増感色素(3)	1.3×10^{-3}
		増感色素(4)	3.3×10^{-4}
		造核剤(1)	8.0×10^{-8}
		添加剤(2)	3.6×10^{-2}
		添加剤(4)	9.4×10^{-4}
		添加剤(5)	6.6×10^{-8}
		ゼラチン	0.90

【0131】

【表2】

表-1 (続き) 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第21層	黄色感光層 (中感度)	乳剤-B	銀換算 0.11
		増感色素(3)	3.3×10^{-4}
		増感色素(4)	8.5×10^{-5}
		造核剤(1)	2.0×10^{-8}
		添加剤(2)	9.2×10^{-3}
		添加剤(4)	2.4×10^{-4}
		添加剤(5)	1.7×10^{-6}
		ゼラチン	0.20
第20層	黄色感光層 (低感度)	乳剤-C	銀換算 0.11
		増感色素(3)	4.8×10^{-4}
		増感色素(4)	1.2×10^{-4}
		造核剤(1)	2.9×10^{-8}
		添加剤(2)	1.3×10^{-2}
		添加剤(4)	3.5×10^{-4}
		添加剤(5)	2.4×10^{-6}
		ゼラチン	0.20
第19層	白色反射層	二酸化チタン	1.10
		添加剤(1)	4.2×10^{-2}
		ゼラチン	0.29

【0132】

【表 3】

表-1 (続き) 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第18層	イエロ-色材層	イエロ-色素放出化合物(1)	0.47
		高沸点有機溶媒(1)	9.4×10^{-2}
		添加剤(1)	1.4×10^{-2}
		ゼラチン	0.42
第17層	中 間 層	ゼラチン	0.23
		マツト剤(1)	0.10
第16層	混色防止層	添加剤(1)	0.90
		ポリメチルメタクリレート	0.25
		ゼラチン	0.51
第15層	緑色感光層 (高感度)	乳剤-A1-1	銀換算 0.54
		増感色素(2)	1.2×10^{-3}
		増感色素(3)	1.0×10^{-3}
		造核剤(1)	3.9×10^{-6}
		添加剤(2)	7.2×10^{-2}
		添加剤(4)	2.6×10^{-3}
		添加剤(5)	5.0×10^{-6}
		ゼラチン	1.10

【0133】

【表4】

表-1 (続き) 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第14層	緑色感光層 (中感度)	乳剤-B	銀換算 0.11
		増感色素(2)	7.2×10^{-5}
		増感色素(3)	5.6×10^{-5}
		造核剤(1)	1.2×10^{-8}
		添加剤(2)	1.6×10^{-2}
		添加剤(4)	2.0×10^{-4}
		ゼラチン	0.23
第13層	緑色感光層 (低感度)	乳剤-C	銀換算 0.11
		増感色素(2)	1.0×10^{-4}
		増感色素(3)	8.1×10^{-5}
		造核剤(1)	1.7×10^{-8}
		添加剤(2)	2.3×10^{-2}
		添加剤(4)	2.8×10^{-4}
		ゼラチン	0.23
第12層	白色反射層	二酸化チタン	1.60
		添加剤(1)	6.3×10^{-2}
		ゼラチン	0.44

【0134】

【表5】

表-1 (続き) 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第11層	マゼンタ色材層	マゼンタ色素放出化合物(1) 高沸点有機溶媒(1) 添加剤(1) ゼラチン	0.35 7.0×10^{-2} 1.7×10^{-4} 0.20
第10層	中 間 層	ゼラチン マツト剤(1)	0.29 0.06
第9層	混色防止層	添加剤(1) ポリメチルメタクリレート ゼラチン	0.70 0.43 0.86
第8層	赤色感光層 (高感度)	乳剤-A1-1 添加剤(6) 増感色素(1) 造核剤(1) 添加剤(2) 添加剤(4) ゼラチン	銀換算 0.42 9.0×10^{-5} 1.1×10^{-3} 8.5×10^{-8} 3.9×10^{-2} 2.0×10^{-3} 0.43

【0135】

【表 6】

表-1 (続き) 比較用感光要素101の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第7層	赤色感光層 (中感度)	乳剤-B 増感色素(1) 造核剤(1) 添加剤(2) 添加剤(4) ゼラチン	銀換算 0.15 1.5×10 ⁻⁴ 6.9×10 ⁻⁸ 1.8×10 ⁻² 5.6×10 ⁻⁴ 0.53
第6層	赤色感光層 (低感度)	乳剤-C 増感色素(1) 造核剤(1) 添加剤(2) 添加剤(4) ゼラチン	銀換算 0.15 2.1×10 ⁻⁴ 9.9×10 ⁻⁸ 2.5×10 ⁻² 8.0×10 ⁻⁴ 0.53
第5層	白色反射層	二酸化チタン ゼラチン	3.40 0.84
第4層	シアン色材層	シアン色素放出化合物(1) 高沸点有機溶媒(1) 添加剤(2) ゼラチン	0.36 3.0×10 ⁻² 3.0×10 ⁻² 0.4
第3層	不透明層	カーボンブラック ゼラチン	1.70 1.70

【0136】

【表 7】

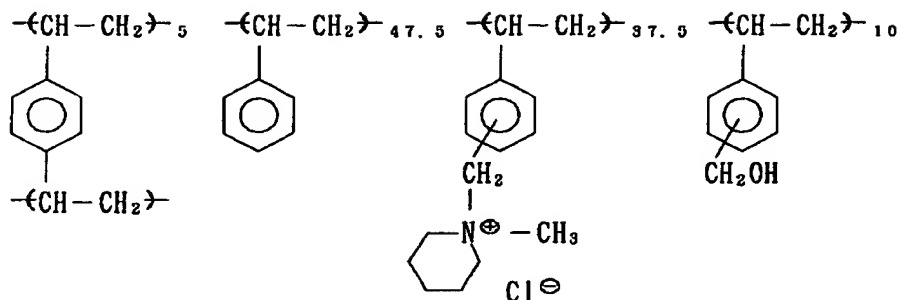
表-1 (続き) 比較用感光要素 101 の構成

層ナンバー	層 名	添 加 物	塗布量 (g/m ²)
第 2 層	白 色 反 射 層	二酸化チタン	22.00
		ゼラチン	2.75
第 1 層	受 像 層	ポリマー媒染剤(1)	3.00
		ゼラチン	3.00
支持体 (ポリエチレンテレフタレート 1 2 0 μm)			

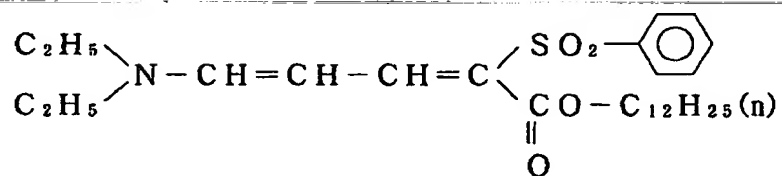
【0137】

【化18】

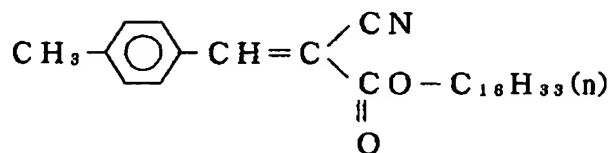
ポリマー媒染剤



紫外線吸収剤(1)



紫外線吸収剤(2)



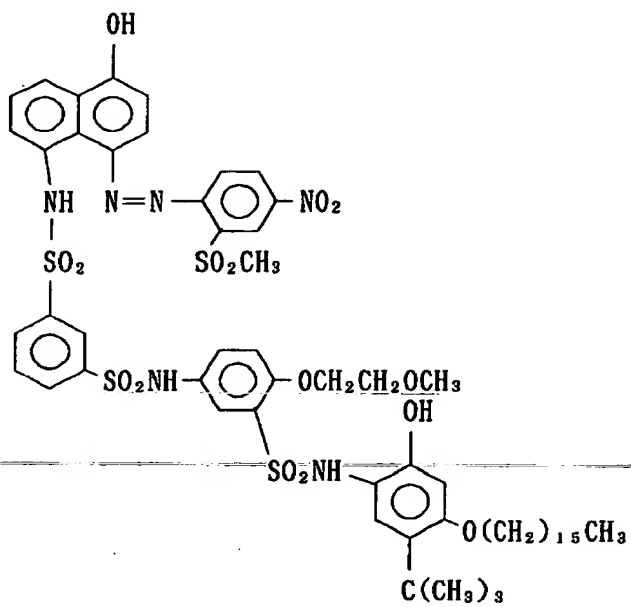
マツト剤(1)

ポリメチルメタクリレート球形ラテックス (平均粒径 4 μm)

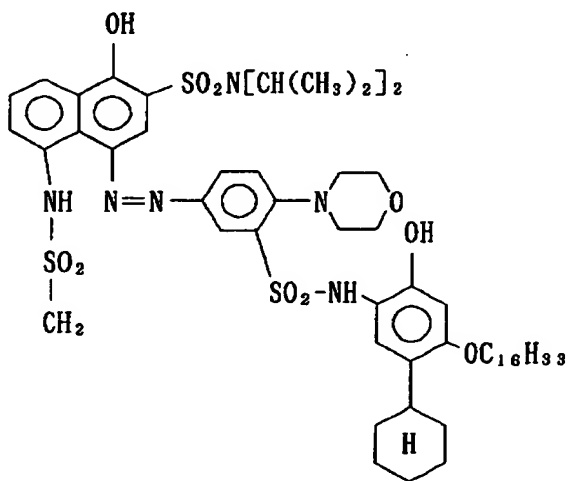
【0138】

【化19】

シアン色素放出化合物(1)



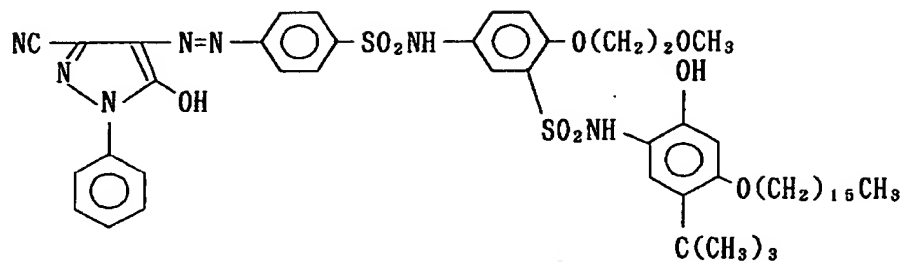
マゼンタ色素放出化合物(1)



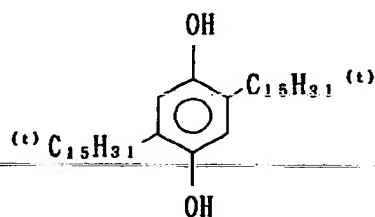
【0139】

【化20】

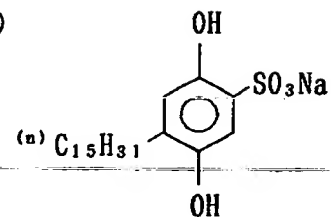
イエロー色素放出化合物(1)



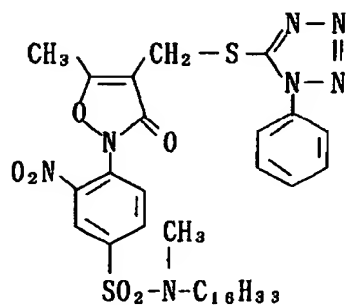
添加剤(1)



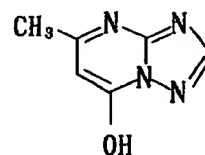
添加剤(2)



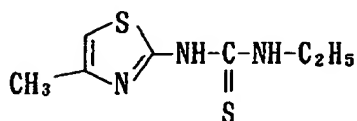
添加剤(3)



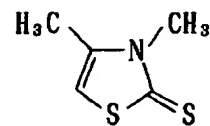
添加剤(4)



添加剤(5)



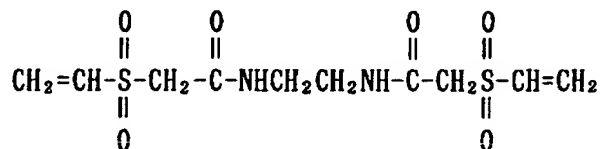
添加剤(6)



高沸点有機溶媒(1)

トリシクロヘキシルフォスフェート

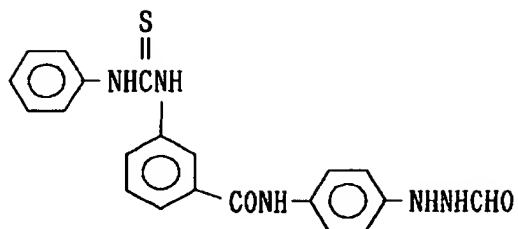
硬膜剤(1)



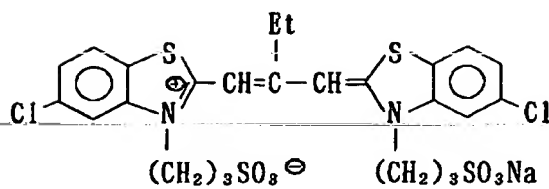
【0140】

【化 2 1】

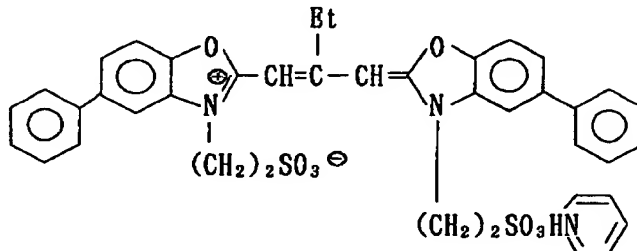
造核剂(1)



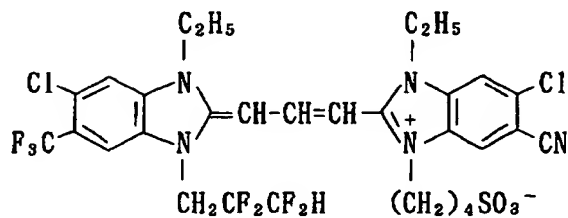
増感色素(1)



増感色素(2)



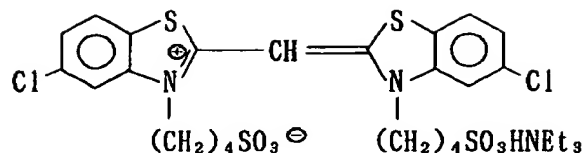
増感色素(3)



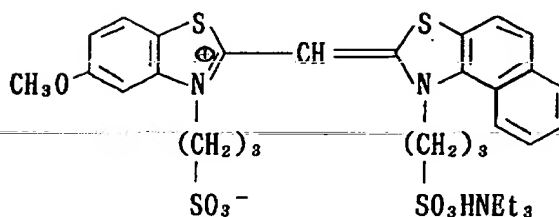
【O 1 4 1】

【化22】

増感色素(4)



増感色素(5)



【0142】

次に、第8層、第15層、第22層、の乳剤を、乳剤-A1-2～乳剤-A1-20に順次置き換えて試料102～120、乳剤-A2-1～乳剤-A2-20に順次置き換えて試料121～140、乳剤-A3-1～乳剤-A3-20に順次置き換えて試料141～160、乳剤-D1-1～乳剤-D1-20に順次置き換えて試料161～180、乳剤-D2-1～乳剤-D2-20に順次置き換えて試料181～200、乳剤-D3-1～乳剤-D3-20に順次置き換えて試料201～220、を作成した。（但し、乳剤の置き換えは、第8層、第15層、第22層とも同一乳剤に同時に置き換えた。）

このようにして作製した試料において、試料101～120は乳剤-A1を、試料121～140は乳剤-A2を、試料141～160は乳剤-A3を、試料161～180は乳剤-D1を、試料181～200は乳剤-D2を、試料201～220は乳剤-D3を繰り返し調製した際の再現性の程度を表す。試料構成を表-2に示す。

【0143】

【表 8】

表-2 使用乳剤一覧表

試料番号		第 8 層	第15層	第22層
101 120	比較例	乳剤-A1-1 乳剤-A1-20	乳剤-A1-1 乳剤-A1-20	乳剤-A1-1 乳剤-A1-20
121 140	本発明	乳剤-A2-1 乳剤-A2-20	乳剤-A2-1 乳剤-A2-20	乳剤-A2-1 乳剤-A2-20
141 160	本発明	乳剤-A3-1 乳剤-A3-20	乳剤-A3-1 乳剤-A3-20	乳剤-A3-1 乳剤-A3-20
161 180	比較例	乳剤-D1-1 乳剤-D1-20	乳剤-D1-1 乳剤-D1-20	乳剤-D1-1 乳剤-D1-20
181 200	本発明	乳剤-D2-1 乳剤-D2-20	乳剤-D2-1 乳剤-D2-20	乳剤-D2-1 乳剤-D2-20
201 220	本発明	乳剤-D3-1 乳剤-D3-20	乳剤-D3-1 乳剤-D3-20	乳剤-D3-1 乳剤-D3-20

【0144】

カバーシートは以下のようにして作成した

ゼラチン下塗りしたライトパイピング防止染料を含むポリエチレンテレフタレート透明支持体上に以下の層を塗設した。

- (1) 平均分子量5万のアクリル酸-ブチルアクリレート（モル比8：2）共重合体を10.4 g/m²および1,4-ビス（2,3-エポキシプロポキシ）-ブタン0.1 g/m²を含む中和層。
- (2) 酢化度51%のアセチルセルロース4.3 g/m²、ポリ（メチルビニルエーテル-コーモノメチルマレエイド）0.2 g/m²を含む中和タイミング層。
- (3) スチレン-ブチルアクリレート-アクリル酸-Nメチロールアクリルアミドを重量比49.7/42.3/4/4の比で乳化重合したポリマーラテックスと、メチルメタクリレート/アクリル酸/N-メチロールアクリルアミドを重量比93対3対4の比で乳化重合したポリマーラテックスを固型分比が6対4になるようにブレンドし、総固型分を2.5 g/m²含む層。
- (4) ゼラチン1 g/m²を含む層。

【0145】

アルカリ処理組成物は以下の方法で調製した。

下記組成の処理液0.8gを圧力で破壊可能な容器に充填した。

1-ポートリル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン	10.0g
メチルヒドロキノン	0.18g
5-メチルベンゾトリアゾール	3.0g
亜硫酸ナトリウム（無水）	0.2g
ベンジルアルコール	1.5mL
カルボキシメチルセルロースNa塩	58g
カーボンブラック	150g
水酸化カリウム（28%水溶液）	200mL
水	680mL

【0146】

前記感光要素101～220を、グレーの連続ウェッジを通して乳剤層側から露光したのち、前記カバーシートと重ね合わせ、両材料の間に上記処理液を75μmの厚みになるように加圧ローラーを使用して展開した。露光は、露光量が一定になるように露光照度を調節して、1/100"間露光した。処理は25℃で行ない、10分後に転写濃度をカラー濃度計で測定し、最高濃度、最低濃度、感度について評価した。

最高濃度、最低濃度、感度は次のように定義した。即ち、横軸に露光量の逆数の対数値を、縦軸に各発色濃度を表示し、特性曲線を描く。未露光部での発色濃度を最高濃度、露光量が十分大である領域での発色濃度を最低濃度、（最高濃度+最低濃度）/2を与える露光量Eの逆数の対数値（=Log1/E）の基準試料（試料101）に対する相対値を感度とした。

次に、最高濃度、最低濃度、感度について、試料101～120、試料121～140、試料141～160、試料161～180、試料181～200、試料201～220、の各20試料毎に平均値及び標準偏差を計算した。結果を表-3、表-4に示す。

【0147】

【表9】

表-3 最高濃度・最低濃度・感度の平均値

試料番号		最高濃度 (25℃)			最低濃度 (25℃)			相対感度 (25℃)		
		Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
101 } 120	比較例	2.00	2.20	2.30	0.17	0.16	0.24	1.02	1.00	1.01
121 } 140	本発明	2.02	2.20	2.28	0.17	0.15	0.23	1.03	1.01	1.01
141 } 160	本発明	2.07	2.26	2.37	0.16	0.16	0.24	1.03	1.02	1.02
161 } 180	比較例	2.10	2.32	2.39	0.16	0.16	0.24	1.12	1.11	1.11
181 } 200	本発明	2.11	2.30	2.40	0.16	0.16	0.23	1.13	1.11	1.11
201 } 220	本発明	2.15	2.36	2.43	0.16	0.15	0.23	1.16	1.14	1.13

【0148】

【表10】

表-4 最高濃度・最低濃度・感度の標準偏差

試料番号		最高濃度 (25℃)			最低濃度 (25℃)			相対感度 (25℃)		
		Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C
101 120	比較例	0.13	0.13	0.12	0.007	0.007	0.007	0.11	0.11	0.12
121 140	本発明	0.05	0.06	0.06	0.006	0.006	0.007	0.04	0.04	0.04
141 160	本発明	0.03	0.03	0.04	0.006	0.005	0.006	0.02	0.02	0.03
161 180	比較例	0.17	0.16	0.16	0.007	0.006	0.007	0.15	0.16	0.15
181 200	本発明	0.06	0.07	0.07	0.006	0.006	0.006	0.04	0.04	0.04
201 220	本発明	0.03	0.03	0.03	0.006	0.005	0.006	0.03	0.02	0.03

【0149】

本発明の試料121～140、試料141～160、試料181～200、試料201～220では、最高濃度、最低濃度、感度の標準偏差が小さく、使用した乳剤-A2、乳剤-A3、乳剤-D2、乳剤-D3の調製繰り返し再現性のよいことがわかる。特に本発明の一般式〔A〕、〔B〕及び〔C〕で示される化合物の代表例である化合物1-16を含むコア種晶乳剤を使用して調製した乳剤-A3、乳剤-D3を使用した試料141～160、試料201～220でその効果の顕著なことがわかる。

【0150】

実施例2

比較用感光要素（試料101）を作製するのと同様にして、特開平2-90145の実施例-1のサンプルNo. 1の第4層、第7層、第12層の乳剤を、乳剤-A1-1～乳剤-A1-20、乳剤-A2-1～乳剤-A2-20、乳剤-A3-1～乳剤-A3-20、乳剤-D1-1～乳剤-D1-20、乳剤-D2-

1～乳剤-D2-20、乳剤-D3-1～乳剤-D3-20に置き換えて同様の実験を行った。

結果は、実施例-1と同様であり、本発明の効果が確認された。

【0151】

実施例3

比較用感光要素（試料101）を作製するのと同様にして、特開平3-189643の実施例-1のサンプルNo. 106の第3層、第5層、第9層の乳剤を、乳剤-A1-1～乳剤-A1-20、乳剤-A2-1～乳剤-A2-20、乳剤-A3-1～乳剤-A3-20、乳剤-D1-1～乳剤-D1-20、乳剤-D2-1～乳剤-D2-20、乳剤-D3-1～乳剤-D3-20に置き換えて同様の実験を行った。

結果は、実施例-1と同様であり、本発明の効果が確認された。

【0152】

実施例4

実施例-1で作製した試料101～220を、公開実用新案公報、昭63-150939の手順に従って、インスタントカメラに装填可能な形態に加工後、カメラを使用して撮影する方法で実施例-1と同様の実験を行った。

結果は、実施例-1と同様であり、本発明の効果が確認された。

【0153】

【発明の効果】

本発明によって、調製繰り返し再現性の良い内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤、及びこの乳剤を使用した、感度、S/Nの変動の少ないカラー拡散転写感光材料が得られることがわかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 製造安定性に優れた内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤及びそれを用いたカラー拡散転写感光材料を提供する。

【構成】 脱塩工程を経て調製された種晶乳剤を使用して、調製される内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤および脱塩工程を経て調製された平均粒子直径0.3 μm 以上、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含むことを特徴とするハロゲン化銀乳剤を種晶乳剤として使用して調製された、アスペクト比（ハロゲン化銀粒子の円相当直径／粒子厚み）2以上100以下である平板状ハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の50%以上含む内部潜像型直接ポジハロゲン化銀乳剤。

【選択図】 選択図なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000005201

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社
